PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 15 — 1. August 1933 — Redaktionsschluß für Nr. 17 am 14. August 1933. — 34. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

G. v. Békésy, Über den Knall und die Theorie des Hörens. S. 577.

K. Sommermeyer, Über Entstehung und Verhalten negativ geladener Metallpartikel in elektrischen Entladungen. S. 582.

R. G. Loyarte u. M. H. de Bose, Über einige optische Potentiale des Quecksilberatoms. Die sogenannten Ultraionisationspotentiale. S. 589.

H. Falkenhagen u. W. Fischer, Zur elektrostatischen Theorie der Frequenzabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit und der Dielektrizitätskonstanten in gemischten Lösungen starker Elektrolyte. II. S. 593.

J. Zahradníček, Zur Tonbildung in Lippenpfeifen. S. 602.

H. Landsberg u. A. Krebs, Summen der Telegraphendrähte und seismische Bodenunruhe. S. 604.

Th. Sexl, Das Widerstandsgesetz kleiner Kugeln in reibenden Medien. (Bemerkungen zu dem gleichnamigen Referat von E. Wasser.) S. 605.

E. Wasser, Antwort auf die obenstehende Bemerkung von Theodor Sexl. S. 607.

Besprechungen:

Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Hrsg. von R. Dittler, G. Joos, E. Korschelt, G. Linck, F. Altmanns, K. Schaum. S. 608.

Personalien. S. 608.

Gesuche. S. 608.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Knall und die Theorie des Hörens.

Von Georg v. Békésy.

Im folgenden sollen die Schwingungen der Gehörknöchelkette und der Basilarmembran bei einem Knall untersucht werden.

Über die Ausschwingzeit und die Eigenschwingungen des Trommelfelles informiert man sich zunächst am besten durch Zupfschwingungen, die durch eine momentane und einmalige Änderung des auf das Trommelfell wirkenden Luftdruckes entstehen. Während bei einem Fernhörer durch das Einschalten eines Gleichstromes, ähnlich wie es bereits H. Sell[1]) ausgeführt hat, die Membran leicht angezupft werden kann, so daß sich mittels eines Kondensatormikrophons die Abklingschwingungen der Membran leicht oszillographisch aufnehmen lassen, so bereitet das Anzupfen des Trommelfelles einige Schwierigkeiten. Am leichtesten gelingt dies noch durch das beim Schlucken auftretende Tubenknacken. Dieses entsteht dadurch, daß bei einer Bewegung des Gaumens die an der häutigen Wand der Tube ansetzenden Fasern des Musc. tensor veli palatini aus der Eustachischen Tube gegen den Gaumen zu herausgezogen werden, wodurch ein Teil der Tube sich erweitert und damit im Mittelohr eine Volumenvergrößerung entsteht. Da die Tubenwand einem zusammengefallenen Schlauch gleicht, dessen Wände wegen der Feuchtigkeit der Schleimhäute zusammenkleben, reißen die Wände erst nach einer gewissen Spannung der Muskel auseinander und erreichen daher ihre Endlage, die durch die Knochenwand gegeben ist, momentan.

Durch mehrtägiges Üben gelang es einer größeren Zahl von Personen leicht, dieses Knacken willkürlich in rascher Folge, ohne dabei zu schlucken, herzustellen. Tritt es gleichzeitig in beiden Ohren auf, so erfolgt es meist in dem einen Ohr etwas früher als in dem anderen. Ein Öffnen der Tube tritt dabei meist nicht ein, was man dadurch feststellen kann, daß ein leise gesummter Ton seine Lautstärke während des Knackens nicht ändert. Denn ist die Tube offen, so gelangen die Druckänderungen aus dem Munde unmittelbar in das Mittelohr und bewirken dort ein starkes Dröhnen.

Diese Zupfschwingungen des Trommelfelles, die auch gut von einer zweiten Person mit einem Gummischlauch abgehört werden können, wurden, wie die Fig. 1 zeigt, mit dem Kondensatormikrophon oszillographisch aufgenommen.

1) H. Sell, Zeitschr. f. techn. Phys. **8**, 226, 1927.

Damit durch den scharfen Knall nicht der Hohlraum zwischen dem Trommelfell und dem Mikrophon zu Schwingungen angefacht wird, wurde der vom Trommelfell kommende Schall zunächst über eine 1,5 m lange Röhre von 0,7 cm Innendurchmesser geleitet, wodurch die reflektierten

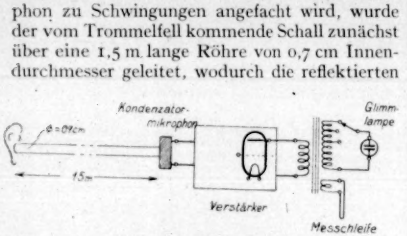

Fig. 1. Anordnung zur Aufnahme der Zupfschwingungen des Trommelfelles.

Wellen erst nach Ablauf des Ausschwingvorganges eintrafen. Da bei diesem Versuch leicht unvorhergesehene große Schalldrucke entstehen können, die zu einer Zerstörung der Oszillographenschleife führen, wurde der Ausgangstransformator des Verstärkers mit einer Glimmlampe überbrückt, wodurch die maximale Amplitude der Oszillographenschleife sehr scharf begrenzt wird, da die Glimmlampe bei einer Überspannung durchschlägt und damit den Transformator kurzschließt.

Die erhaltenen Zupfschwingungen des Trommelfelles sind in der Fig. 2 dargestellt. Die Frequenz der Schwingungen nimmt während des Abklingens von 1500 Hz bis auf 1200 Hz ab. Ein ähnlicher Frequenzabfall wurde bei allen

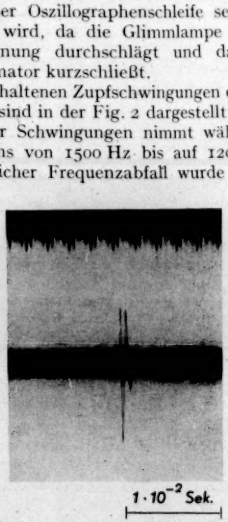

Fig. 2. Zupfschwingungen des Trommelfelles.

Aufnahmen erhalten. Die erhaltene Eigenschwingungszahl des Mittelohres stimmt mit den von O. Franke[1]) an Leichenohren beobachteten Werten befriedigend überein. Faßt man das ganze Ohr in erster Annäherung als ein System mit einem Freiheitsgrade auf, so ergibt sich aus der Fig. 2 für das Verhältnis zweier um eine Periode auseinanderliegender Amplitudenwerte ein Amplitudenverhältnis, das zwischen 3,0 und 4,0 liegt. Dem entspricht ein natürliches logarithmisches Dämpfungsdekrement $\vartheta = 1{,}1$ und $\vartheta = 1{,}4$. Bei anderen Annahmen erhöhte sich das Dämpfungsdekrement im Maximum bis auf $\vartheta = 1{,}8$[1]).

Die erste Halbperiode der einsetzenden Zupfschwingungen wird meist dadurch verzerrt, daß die Tube eine gewisse Zeit braucht, um sich zu erweitern und somit die Zupfdauer nicht klein gegenüber der Eigenperiode ist. Auch pflegt sich die Halbperiode nach mehrfachem Wiederholen des Tubenknackens zu verändern, während die übrigen Schwingungen unverändert bleiben.

Über die auf der Basilarmembran entstehenden Schwingungen geben Versuche mit dem früher beschriebenen Ohrenmodell Auskunft[2]). Bei stroboskopischer Beleuchtung sieht man, daß

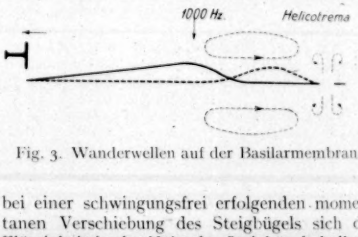

Fig. 3. Wanderwellen auf der Basilarmembran.

bei einer schwingungsfrei erfolgenden momentanen Verschiebung des Steigbügels sich die Flüssigkeit in der Nähe des Steigbügels kolbenartig mitbewegt, so daß bis zu der Stelle, wo bei 1000 Hz ein Wirbel entsteht, sich die Basilarmembran momentan ausbuchtet, während die Gebiete in der Nähe des Helikotremas in Ruhe bleiben. Dies ist in der Fig. 3 durch die stark ausgezogene Kurve dargestellt. Kurze Zeit darauf schwingt der Teil in der Nähe des Steigbügels aperiodisch in seine Ruhelage zurück, während am anderen Ende, wie in der Figur durch die gestrichelte Kurve dargestellt ist, sich eine flache Wanderwelle ausbildet, die in etwa

1) O. Franke, Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. 11, (Januar) 1923.

1) Auch die Dämpfung stimmt der Größenordnung nach mit dem von O. Franke erhaltenen Werte überein, wenn man für die dort verwendete Dämpfungszahl D, die im aperiodischen Grenzfall 1 werden soll, $2\pi D = \delta T_0$ setzt, wobei T_0 die Schwingungsdauer des ungedämpft gedachten Systems darstellt und δ durch die mit der Zeit t wie $e^{-\delta T}$ abnehmende Amplitude gegeben ist. Ist die Dämpfung nicht allzu groß, so weicht die wirkliche Schwingungsdauer T von T_0 wenig ab, so daß $\vartheta = \delta T \sim \delta T_0$ wird und damit für das Leichenohr $\vartheta = 1{,}9$ erhalten wird.

2) Physik. Zeitschr. **29**, 793, 1928.

1/20 Sekunde sich vollkommen über das Helikotrema ausgeglichen hat. Die fernhörermembranförmige Ausbuchtung der Basilarmembran in dem Gebiet bis zu 1000 Hz spricht dafür, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wanderwellen in der Nähe des Steigbügels diejenige der anderen Teile bedeutend übertrifft.

Kohlenstaubteilchen, welche auf der Membran ruhen, werden bei jeder Steigbügelverschiebung ruckweise mit großer Geschwindigkeit eine gewisse Strecke nach dem Helikotrema zu befördert. Auch bildet sich in dem Gebiet tieferer Frequenzen bei einer länger andauernden Knallfolge eine langsame Flüssigkeitsströmung aus, die ebenfalls in der Fig. 3 eingetragen ist. Da bei den in größeren Zeitabständen erfolgenden Verschiebungen des Steigbügels die zugehörige Flüssigkeitsverschiebung sich schließlich immer über das Helikotrema ausgleicht, so entstehen dort infolge der Düsenwirkung zwei Wirbelpaare, die jedoch im wirklichen Ohre wegen dem anderen Aufbau des Helikotremas schwächer sein dürften.

Läßt man den Steigbügel die am Trommelfell in Fig. 2 beobachteten Zupfschwingungen ausführen, so daß auf der Modellmembran die einer momentanen Druckänderung im Gehörgang entsprechenden Schwingungen entstehen, so folgt auch hier die erste Hälfte der Membran genau den Schwingungen des Steigbügels, während in der Nähe des Helikotremas etwa zwei Wellenberge der gedämpften Wanderwellen zu sehen sind.

Es läßt sich verhältnismäßig leicht zeigen, daß auch im menschlichen Ohre bei einer plötzlichen Schalldruckänderung durch die sehr rasch abklingenden Zupfschwingungen des Trommelfelles längs der Basilarmembran Wanderwellen entstehen, die sich von dem Steigbügel dem Helikotrema zu anfangs sehr rasch, später jedoch langsamer fortpflanzen.

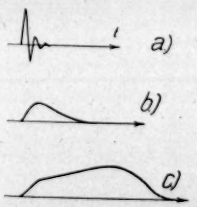

Fig. 4. Die teilweise Verdeckung eines Knalles mit einem Ton tiefer Frequenz ergibt eine zeitliche Verschiebung der dem Knalle entsprechenden Erregung der Nerven.

Betrachten wir nämlich den in der Fig. 4a dargestellten zeitlichen Verlauf der Zupfschwingungen, so bewirken diese in den Nerven in unmittelbarer Nähe des Steigbügels einen zeitlichen Ablauf der Erregungsstärke, wie er durch die Fig. 4b (mit Berücksichtigung der Ansprechzeit der Nerven und ihrer Nachwirkung) dargestellt ist. Der zeitliche Verlauf der Erregungsstärke der gesamten Basilarmembran jedoch wird durch die endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wanderwellen zeitlich noch mehr auseinandergezogen, wie es etwa die Fig. 4c darstellt. Da ein schwacher Knall ausgesprochen spitz ertönt, so ist anzunehmen, daß hauptsächlich die den hohen Frequenzen entsprechenden Teile der Basilarmembran in der Nähe des Steigbügels erregt werden, während die nach der Hörschwellenkurve unempfindlicheren Stellen der tieferen Frequenzen nicht ansprechen. Ein stärkerer Knall erklingt jedoch sehr dumpf, so daß, wie in Fig. 4c dargestellt, gerade das Gegenteil eintreffen dürfte.

Überlagern wir nun diesem stärkeren Knalle einen konstanten Dauerton tieferer Frequenz, so wird die Knallerregung an den Stellen in der Nähe des Helikotremas verdeckt, so daß der zeitliche Ablauf der Knallerregung wiederum etwa den Verlauf der Fig. 4b annimmt. Der zeitliche Schwerpunkt des Erregungsablaufes der Fig. 4b und 4c weist nun eine Zeitdifferenz auf. Da wir mittels des Richtunghörens Zeitdifferenzen kleiner als 10^{-4} Sekunden noch mit Genauigkeit messen können[1]), so muß sich diese Zeitdifferenz mit Leichtigkeit nachweisen lassen.

Zu diesem Zwecke wurde mittels eines Kondensatorfernhörers durch plötzliches Anlegen einer Gleichspannung ein Knall in einem Ohre erzeugt, dessen Lautstärke dem eines Tones von 1000 Hz mit dem tausendfachen Schalldruck der Hörschwelle (60 Phon)[2]) gleichkam. Ein gleichartiger Knall im anderen Ohre ergab ein Schallbild in der Mittelebene des Kopfes. Überlagerte man nun dem Knalle auf der einen Seite einen Ton, dessen Lautstärke derjenigen des Knalles gleichkam, so wurde auf dieser Seite der Knall bei tiefen Frequenzen ganz spitz, bei hohen dagegen dumpf, wobei die Lautstärke des Knalles meist abnahm. Schwächte man nun den ungestörten Knall auf der anderen Seite ebenfalls ab, so daß die Knalle auf beiden Seiten gleich laut waren, so mußte beim gleichzeitigen Ertönen beider Knalle der verdeckte Knall um die in der Fig. 5 dargestellte Zeitdifferenz nachbleiben, damit das Schallbild des Knalles in der Mitte erschien. Bei 100 Hz ist die Zeitdifferenz so groß, daß bei den meisten Beobachtern bei gleichzeitigem Ertönen beider Knalle bereits ein

1) E. M. v. Hornbostel u. M. Wertheimer, Berl. Ber. **20**, 388, 1920.

2) Phon $= 20 \log_{10} \frac{p}{p_s}$; p_s = Schalldruck an der Hörschwelle.

Bildzerfall eintrat, der nur dann aufhörte, nachdem die im Ohre entstehende Zeitdifferenz durch eine äußere Zeitdifferenz bis zu einem gewissen Grade kompensiert wurde. Die genaue Herstellung der beiderseitigen Knallautstärkengleichheit ist nicht wichtig, da die meisten Beobachter sich so einstellen können, daß kleine Lautstärkendifferenzen das Richtungshören nicht beeinflussen, was durch Vorversuche bestimmt wird[1]).

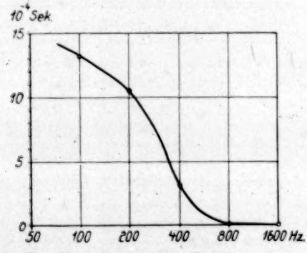

Fig. 5. Zur Bestimmung der Laufzeit der auf der Basilarmembran durch einen Knall erzeugten Wanderwellen.

Da es sich zeigte, daß in einem Thermophon beim Anlegen einer Gleichspannung der Schalldruck fast ebenso rasch ansteigt wie in einem Kondensatorfernhörer, indem höchstens eine Schallbildverschiebung von 1 cm eintritt, wenn auf der einen Seite der Kondensatorfernhörer durch ein Thermophon ersetzt wird, so wurden auch mit dem Thermophon Kontrollmessungen ausgeführt.

Für Frequenzen oberhalb 800 Hz tritt, wie die Fig. 7 zeigt, durch Tonverdeckung keine Richtungsänderung mehr ein, trotzdem man hier eine nach der entgegengesetzten Richtung erfolgende Bildverschiebung erwarten würde, indem hier bei einem verdeckten Knall eine Verspätung der Erregung eintritt. Die Ursache dafür ist darin zu suchen, daß es nicht möglich ist, durch einen einzigen Ton ein größeres Gebiet der Basilarmembran zu verdecken, was aus den Verdeckungskurven von Wegel und Lane[2]) folgt. Ferner ist in der Nähe des Steigbügels die Basilarmembran viel schmäler und straffer, so daß hier die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Wanderwellen viel größer sind als in der Nähe des Helikotremas, so daß auch bei einer entsprechenden Verdeckung nur eine kleinere Zeitdifferenz sich ergeben könnte. Durch Versuche mit einem Vieltongenerator, dessen unterhalb 800 Hz liegende Töne herausgesiebt wurden, konnten nur gelegentlich Richtungsänderungen nach der Seite des ungestörten Knalles erhalten werden.

Daß auch bei den tiefen Frequenzen die Zeitdifferenzen verhältnismäßig so klein ausfallen kommt davon her, daß wahrscheinlich nicht die von der gesamten Länge der Basilarmembran kommenden Nervenerregungen der einen Seite sich mit denjenigen der anderen Seite zu einer Richtungswirkung kombinieren können, sondern nur ganz enge korrespondierende Gebiete der Basilarmembran von beiden Seiten aufeinander wirken. Damit wird die entstehende Zeitdifferenz begrenzt durch die Zeitdauer, die die Wanderwellen brauchen, um diese beiden korrespondierenden Gebiete zu überschreiten und nicht durch die viel längere Laufzeit längs der ganzen Membran.

Für das Vorhandensein derartiger begrenzter Gebiete auf der Basilarmembran spricht folgender Versuch. Stellt man durch Verlagerung der Gittervorspannung eines Verstärkers[1]) Tonimpulse der in Fig. 6 dargestellten Form her und wird die Gittervorspannungsverschiebung etwa durch einen Wechselstrom von 5–10 Hz hergestellt, so erfolgen die Amplitudenänderungen der vom Verstärker übertragenen Tonfrequenz bereits so langsam, daß die Tonimpulse von jeder Knallempfindung frei sind und daher die gleichen Gebiete auf der Basilarmembran gereizt werden wie bei einem Dauerton gleicher Frequenz. Anderseits ist die Amplitudenänderung genügend rasch, damit beim gleichzeitigen Hören einer derartigen Tonimpulsfolge mit beiden

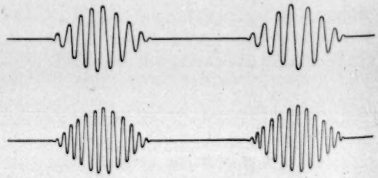

Fig. 6. Zur Bestimmung der in beiden Ohren miteinander beim Richtungshören zusammenwirkenden Zonen auf der Basilarmembran.

Ohren ein Richtungseindruck entsteht, der lediglich von dem zeitlichen Verlauf der Amplitudenänderung abhängt und durch eine Phasenverschiebung der Tonfrequenz kaum beeinflußt wird. Ist der zeitliche Verlauf der Amplitudenänderung in beiden Ohren einander gleich und ist auch die Lautstärke der Tonimpulsfolgen einander gleich, so entsteht ein Schallbild in der Mittelebene des Kopfes, das seine Lage auch

1) Physik. Zeitschr. **31**, 863, 1930.
2) R. L. Wegel u. C. E. Lane, Phys. Rev. **23**, 266, 1924.

1) Ann. d. Phys. (5) **16**, 846, 1933.

dann nicht ändert, wenn, wie in der Fig. 6 dargestellt, die Frequenz der durch den Verstärker übertragenen Tonimpulse in beiden Ohren etwas verschieden ist. Das Schallbild stellt dann ein pulsierendes Tongemisch dar.

Wird der Frequenzunterschied größer, so entsteht neben dem mittleren Schallbild auch in beiden Ohren je ein Schallbild, bis bei einem gewissen Frequenzunterschied das mittlere Schallbild vollkommen erblaßt und die beiden Tonimpulsfolgen in beiden Ohren gesondert empfunden werden. Der Frequenzunterschied, bei dem der Bildzerfall eintritt, zeigt sehr starke persönliche Schwankungen, obwohl er von dem gleichen Beobachter innerhalb einer Meßreihe gut reproduziert wird. In der folgenden Tabelle sind als Beispiel die oberen und unteren Frequenzgrenzen gegeben, bei denen mit einem Tonimpuls von 1000 Hz und 60 Phon Lautstärke gerade ein vollkommener Bildzerfall eintritt. Eine Frequenzänderung des Gittervorspannungswechselstromes von 5 Hz auf 20 Hz ergab für die Bildzerfallgrenze keine wesentliche Änderung.

Frequenz des konstanten Tones 1000 Hz.

Obere Grenze	2900	3020	2100
Untere Grenze	550	330	240

Um festzustellen, nach welcher Zeit die Zupfschwingungen des Ohres bereits so weit abgeklungen sind, daß die Knallempfindung nicht mehr wesentlich beeinflußt wird, lassen wir, wie in der Fig. 7 dargestellt ist, der ersten momentanen Schalldruckänderung nach einer gewissen Zeit eine zweite folgen, die einmal der ersten entgegengesetzt gerichtet ist, das zweitemal jedoch die erste Schalldruckänderung verdoppelt, und bestimmen nun jene kleinste Zeitdifferenz Δt, bei der die beiden Knallfolgen voneinander nicht unterschieden werden können. Damit die Knallfolgen periodisch etwa einmal pro Sekunde dargeboten werden können und dabei der Ausschaltknall der verdoppelten Schalldruckänderung nicht stört, so wurde dieser durch Überbrücken der Gleichstromquelle mit einem Kondensator derart verflacht, daß er nicht mehr hörbar war.

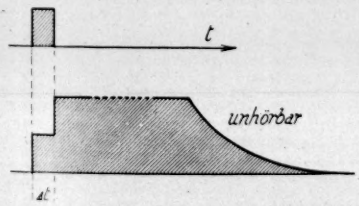

Fig. 7. Schalldruckänderungen zur Bestimmung der empfundenen Ausklingzeit der Zupfschwingungen.

Es zeigte sich nun für eine Knallfolge, deren Schalldruck das Hundertfache des Wertes an der Hörschwelle hatte, daß bei kleinen Zeitdifferenzen die oszillographisch kontrollierte Schalldruckverdopplung lauter war, jedoch für größere Zeitdifferenzen als $4 \cdot 10^{-4}$ Sekunden bereits vollkommene Lautstärkengleichheit eintrat, was mit den Messungen von U. Steudel[1]) übereinstimmt. Bis zu Zeiten von $3 \cdot 10^{-3}$ Sekunden war die Klangfarbe der Schalldruckverdopplung merklich dumpfer, um bei einer weiteren Vergrößerung der Zeitdifferenz heller zu erscheinen. Bei einer Zeitdifferenz von $5 \cdot 10^{-3}$ Sekunden konnten auch der Klangfarbe nach die beiden Knallfolgen voneinander nicht mehr unterschieden werden.

Während diese Zeitdifferenz genügt, damit die auf der Basilarmembran entstehenden Wanderwellen sich gegenseitig nicht mehr beeinflussen, so ist die Zeitdauer der Knallempfindung merklich länger. Denn verdeckt man eine mit der obigen Knallfolge gleich laute Schalldruckänderung durch einen kräftigen Ton von 600 Hz, so muß die Schalldruckänderung etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Sekunden dem momentan einsetzenden Verdeckungstone voreilen, damit der Knall wahrgenommen wird. Doch sind wenigstens 0,2 Sekunden notwendig, damit die Klangfarbe und Lautstärke des Knalles durch den darauffolgenden großen Lautstärkeanstieg des Verdeckungstones nicht beeinflußt wird[2]).

Steigt der Schalldruck im Gehörgang nicht momentan auf seinen Endwert an, sondern vergrößert er sich z. B. proportional mit der Zeit, so entspricht dieser Druckänderung ebenfalls eine mit der Zeit proportionale Verschiebung des Steigbügels, da wegen der großen Dämpfung des Mittelohres die Einschwingvorgänge klein ausfallen[3]). Beobachtet man nun am Ohrenmodell eine mit der Zeit proportionale Verschiebung des Steigbügels, so buchtet sich die Basilarmembran in der Nähe des Steigbügels bereits im ersten Augenblick der Steigbügelverschiebung aus und behält diese Lage bei bis zum Aufhören der Steigbügelverschiebung, da hier durch das dauernde

1) Ulrich Steudel, Hochfrequenztechn. und Elektroakustik **41**, 116, 1933.

2) Ulrich Steudel, a. a. O., S. 120.

3) Kennt man den einer momentanen Druckänderung entsprechenden Einschwingvorgang, so lassen sich die Einschwingvorgänge bei einem beliebigen zeitlichen Verlauf der Druckänderungen nach Carson berechnen: Carson, Elektrische Ausgleichsvorgänge, Springer, Berlin 1929.

Abfließen der Flüssigkeit über das Helikotrema nach dem runden Fenster wegen der Reibungskräfte ein Druckgefälle auf beiden Seiten der Basilarmembran entsteht. Daraus wird verständlich, warum bei einem langsam erfolgenden Druckanstieg oder Druckabfall sich die Lautstärke des entstehenden Knalles nur sehr wenig ändert, wenn die Druckänderung, anstatt lange anzudauern, bereits nach kurzer Zeit unterbrochen wird[1]).

Zum Schluß sei noch die interessante Frequenzabhängigkeit der Verdeckung eines Knalles durch Dauertöne verschiedener Frequenz in der Fig. 8 für zwei Beobachter dargestellt. Die beiden

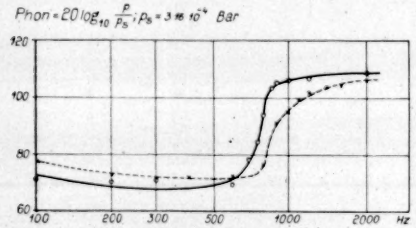

Fig. 8. Verdeckung eines Knalles durch Dauertöne verschiedener Frequenz.

Verdeckungskurven wurden erhalten, indem die Lautstärke einer momentanen Druckänderung auf Lautstärkengleichheit mit einem Tonimpuls von 1000 Hz und 40 Phon gebracht wurde. Die Lautstärke der Töne verschiedener Frequenz, die den Knall eben verdecken, wurden ebenfalls durch Vergleich mit dem Tonimpuls von 1000 Hz bestimmt und dessen zugehörige Lautstärke in Phon ausgedrückt, als Ordinaten in der Fig. 8 eingetragen.

Zusammenfassung.

Es werden die Zupfschwingungen des Trommelfelles aufgenommen, woraus die Dämpfung und die Eigenperiode des Mittelohres sich bestimmen läßt. Ferner wird die Existenz von Wanderwellen auf der Basilarmembran durch Laufzeitunterschiedmessungen nachgewiesen.

1) Ulrich Steudel, a. a. O.

Budapest, Kgl. ungarisches telegraphentechnisches Versuchsamt.

(Eingegangen 1. Juni 1933.)

Über Entstehung und Verhalten negativ geladener Metallpartikel in elektrischen Entladungen.

Von K. Sommermeyer.

Die Eigenschaft, Elektronen anzulagern, scheinen nicht nur die Halogene oder die Elemente, welche im periodischen System unmittelbar vor ihnen stehen, zu besitzen. Negative Ionen wurden auch in Gasen und Dämpfen gefunden, deren gesamtes physikalisches und chemisches Verhalten lange Zeit keinen Schluß auf eine Elektronenaffinität zuließ. So konnten in Kanalstrahlen wiederholt negative Heliumionen und Wasserstoffatomionen massenspektroskopisch nachgewiesen werden[1]). Eine ganze Gruppe von Arbeiten hat sich mit der Bildung negativer Quecksilberionen beschäftigt[2]). Ihr Nachweis erscheint durch die massenspektroskopische Untersuchung Nielsens ebenfalls so gut wie gesichert[3]).

Die Existenz dieser negativen Ionen[4] ist wohl kaum überraschend. Denn für das Wasserstoffatom[5]) konnte direkt eine Elektronenaffinität von 0,7 Volt berechnet werden, und es war deshalb anzunehmen, daß auch anderen Elementen,

1) Vgl. die Zusammenstellung von Rüchardt, Handb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. XXII (2), 93.

2) F. L. Mohler, Phys. Rev. **26**, 614, 1925; W. M. Nielsen, Phys. Rev. **27**, 716, 1926, Proc. Nat. Acad. of Sc. **16**, 721, 1913; W. Hey u. A. Leipunski, Zeitschr. f. Phys. **66**, 669, 1930; D. Kömnick, Ann. d. Phys. **15**, 273, 1932; E. Lübcke, Physik. Zeitschr. **33**, 890, 1932.

3) Wie uns nach Abschluß des Manuskriptes von Herrn Stille, Göttingen, freundlichst mitgeteilt wird, gelang ihm der Nachweis, daß unter ähnlichen Bedingungen sehr leicht HgH^--, aber nicht Hg^--Ionen gebildet werden. Da es möglich ist, daß das Auflösungsvermögen von Nielsen nicht ausreichend war, um die HgH^-- von den Hg^--Ionen zu trennen, möchten wir nun die Existenz der Hg^--Ionen nicht mehr für erwiesen halten.

4) Es wird häufig die Ansicht vertreten, daß die Bildung der fraglichen negativen Ionen durch Anlagerung von Elektronen an angeregte Atome erfolgt. Dagegen hat jedoch Franck (auf der Physikertagung in Bad Nauheim) angeführt, daß das maßgebende Produkt aus Konzentration und Anlagerungswahrscheinlichkeit für angeregte Atome schwerlich die erforderliche Größe haben könne. Außerdem sei wahrscheinlich, daß dann die Ionen kurz nach ihrer Bildung durch spontanen oder erzwungenen Augereffekt zerfallen müßten. Auch wenn man annimmt, daß Anregung und Anlagerung in einem Elementarakt erfolgt, dürften sich deshalb auf diese Weise kaum merkliche Konzentrationen negativer Ionen ergeben. Wir wollen dementsprechend nur die Elektronenanlagerung an normale Atome berücksichtigen.

5) H. Bethe, Zeitschr. f. Phys. **57**, 815, 1929; E. A. Hylleraas, Zeitschr. f. Phys. **65**, 209, 1930; G. Glockler, Phys. Rev. **41** (2), 685, 1932.

deren negative Ionen noch nicht festgestellt werden konnten, eine geringe Elektronenaffinität zukommt. Unverständlich erschien aber zunächst die große Anlagerungswahrscheinlichkeit[1]), welche im Quecksilberdampf verschiedentlich gemessen wurde. Sie hatte sich jedoch, wie Hey und Leipunski feststellten, wenigstens in vielen Fällen zu hoch ergeben, weil zahlreiche negative Ionen durch Sekundärelektronen vorgetäuscht waren. Unerklärlich war darnach in erster Linie vor allem noch die große Konzentration der negativen Ionen, welche von Kömnick im Quecksilberbogen nach dem Verfahren von Langmuir aus Sondencharakteristiken berechnet und durch Lübcke experimentell bestätigt wurde[2]).

Es erschien daher wünschenswert, mit einer Untersuchung von Bildung und Verhalten negativer Metallionen in elektrischen Entladungen speziell den Fragen nachzugehen, welche durch die Resultate von Kömnick aufgeworfen wurden. Um die Verhältnisse auch bei höheren Drucken miterfassen zu können und um die Versuchsanordnung möglichst einfach zu gestalten, wurde auf die massenspektroskopische Methode verzichtet und versucht, unter Anwendung leicht kondensierbarer Metalle die negativen Ionen direkt durch die Bildung eines Beschlages auf der Anode[3]) nachzuweisen. Am zweckmäßigsten erschien es, die Anordnung so zu treffen, daß in eine Fremdentladung das zu untersuchende Metall in der Nähe der Kathode zerstäubt oder verdampft und dabei die Anodenoberfläche beobachtet werden konnte. Denn dann werden in der Nähe der Kathode entstehende negative Ionen durch das Querfeld von der Wand abgehalten und, falls sie nicht im Volumen der Säule vernichtet werden, zur Anode bewegt.

Versuchsanordnung und Versuchsergebnisse.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Als Füllung diente meistens Neon oder Argon. Die Entladung brannte zur Säuberung des Rohres zwischen Kathode K oder Magnesiumkathode M und der Hilfsanode A. Es stellte sich hierbei bereits heraus, daß bei intensiver Zerstäubung Magnesium zur Hilfsanode A gelangte und sich dort (auch auf der Glaswand) niederschlug[1]). Bei den eigentlichen Versuchen diente die mit einem Wasserstrom gekühlte Nickelscheibe N als Anode. Ihre Oberfläche war blank poliert, um auch geringe Mengen von niedergeschlagenem Metall erkennen zu lassen. Zunächst wurde wiederum Magnesium (bei Drucken von 1–2 mm und 300 mA Stromstärke) zerstäubt. Es bildete sich augenblicklich auf der vorher blanken Anode ein Beschlag, welcher sich abwischen ließ und

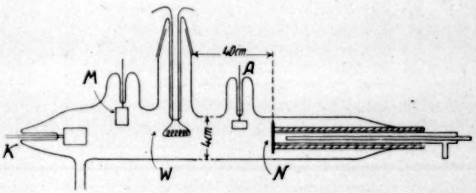

Fig. 1. Versuchsanordnung.

oft Interferenzfarben zeigte. Da jedoch aus derartigen Zerstäubungsversuchen keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden können (es werden ja hierbei auch größere Partikel von der Kathode losgeschlagen), wurden sie nicht weiter fortgesetzt, sondern die zu untersuchenden Metalle in der Wolframwendel W verdampft. Hierfür waren kleine Metallzylinder oder mit Metallpulver gefüllte Mikroschiffchen in sie hineingeschoben. Während der ganzen Verdampfungszeiten brannte eine Entladung zwischen der Kathode K und der Anode N. Ausführlich untersucht wurden Magnesium und, um auch das Verhalten eines Elementes in einer höheren Gruppe des periodischen Systems kennenzulernen, Wismut. Die Resultate waren für beide Metalle in gleicher Weise folgende:

Wurde das Metall stetig und langsam verdampft (etwa 0,1 g in 60 Minuten), so war an der Anodenoberfläche keine Veränderung zu bemerken. Dabei wurden Stromstärken bis zu 300 mA und Gasdrucke bis zu 5 mm Hg angewandt. Bei rascher oder stoßweiser Verdampfung der gleichen Menge fand aber ein Transport von Metall in Richtung zur Anode statt. Und

1) Wir möchten dabei auch auf die vergeblichen Versuche, Elektronenaffinitätsspektren nachzuweisen, hinweisen, vgl. O. Oldenberg, Phys. Rev. **43**, 535, 1933.

2) Vgl. hierzu die Diskussion in der Arbeit von Lübcke, l. c.

3) Der Nachweis negativer Ionen leichtflüchtiger Stoffe (vielleicht auch instabiler, durch Elektronenanlagerung an angeregte Atome entstandener) muß unter ähnlichen Bedingungen prinzipiell durch den Nachweis einer Anodenzerstäubung möglich sein. Versuche mit der Anordnung, wie sie Fig. 3 zeigt, haben bei Anodenfällen von 30 bis 40 Volt noch zu keinem positiven Resultat geführt.

1) Wenn die Entladung an der Anode punktförmig ansetzte oder künstlich konzentriert wurde (Anodenanordnung Fig. 3), so trat dort außerdem ein intensives grünes Magnesiumleuchten auf. Das gleiche wurde auch bei den weiter unten beschriebenen Verdampfungsversuchen beobachtet.

zwar konnten auf der Anode bis zu 1 Promille der verdampften Menge gewogen werden[1]). Bei niedrigen Drucken und Stromstärken (z. B. 0,05 mm *Hg* und 10 mA) verschwand der Effekt.

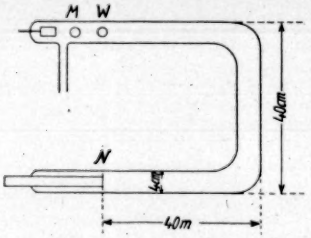

Fig. 2. Versuchsanordnung 2 (schematisch).

Um die Möglichkeit, daß bei der stoßweisen Verdampfung ungeladene Metallteilchen in die Anodengegend spritzen, auszuschalten, wurden die Versuche mit einer U-förmigen Säule, wie sie die Fig. 2 zeigt, wiederholt. Es zeigte sich in den Biegungen, ebenso wie im gesamten Verlauf des Rohres von dem etwa 10 cm ausgedehnten Verdampfungsniederschlag ab, nicht die geringste Schwärzung der Glaswand, aber auf der Anode schlugen sich die Metallteilchen in ähnlichen Mengen nieder wie bei Rohr 1.

Die Bedingungen an der Anode wurden variiert, indem häufig die Nickelscheibe durch die Anordnung, wie sie Fig. 3 zeigt, ersetzt wurde. Vor der Anode befand sich ein isoliert auf das Quarzrohr *Q* aufgesetztes Diaphragma aus Platin. Wenn dessen Öffnung klein war (etwa 0,7 mm Durchmesser), so stellte es sich heraus, daß die Hauptmenge der transportierten Substanz nicht durch sie hindurch wanderte, sondern sich auf ihren Rand in Form eines Ringes von etwa 2 mm Breite niederschlug, und zwar nur auf der Seite, welche der Kathode zulag. Weiterhin erschienen in der Regel auf der

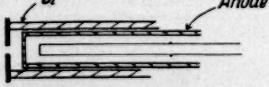

Fig. 3. Anodenanordnung 2.

Glaswand ungefähr in der Höhe des Diaphragmas im Augenblick der stoßweisen Verdampfung dunkle Flecken von etwa 1–2 cm Durchmesser. Offenbar erfuhr ein erheblicher Teil des zur Anode gelangten Metalls kurz vor dem Diaphragma eine beträchtliche Ablenkung aus der Stromrichtung und nahm strahlenartig seinen Weg fast senkrecht zu ihr zur Wand hin. Damit stimmt auch überein, daß auf dem Platinblech meistens eine Spur fein verteilten Magnesiums von der Mitte radial nach den Flecken hin sich bildete[1]).

Aus gelegentlichen Beobachtungen scheint ferner noch zu folgen, daß der Transport zur Anode bei rascher Verdampfung oder Zerstäubung eine Eigenschaft sämtlicher Metalle ist. Beim Durchbrennen von Wolframwendeln bildete sich (es wurde hierbei Anodenanordnung 2 benutzt) ein schwarzer, in Säuren nicht löslicher Beschlag auf dem Platindiaphragma. Bei der Zerstäubung eines Nickeldrahts erschien augenblicklich an gleicher Stelle ebenfalls ein Niederschlag. Schließlich wurde noch beobachtet, daß bei gelegentlichem Ansetzen eines Bogens an einem Glasrohr, welches als Schutz über die Kathodenhalterung geschoben war, sich das Licht in der Diaphragmaöffnung gelb färbte. Augenscheinlich war dorthin Natrium von dem Glasrohr gelangt.

Deutung der Versuchsergebnisse.

Leider lassen sich aus den Versuchsergebnissen keine eindeutigen Schlüsse ziehen. Wie wir weiter unten näher ausführen und begründen werden, existieren verschiedene Deutungsmöglichkeiten: Wenn bei geringeren Verdampfungsgeschwindigkeiten kein Transport von Metall zur Anode stattfand, so hat dies wahrscheinlich darin seinen Grund, daß der Metalldampf keine Elektronenaffinität besitzt oder daß die Anlagerungswahrscheinlichkeit sehr klein ist. Es ist aber

1) Für die Wägung wurde das Metall auf einem Platinblech, welches auf der Anode befestigt war, aufgefangen.

1) Wiederholt ist die Vermutung ausgesprochen worden (so E. Pike, Physik. Zeitschr. **33**, 463, 1932), daß angeregte Atome oder Ionen durch einen Stoß zweiter Art von festen Körpern Atome oder Moleküle abtrennen können. Es wurde daher eine besondere Untersuchung darüber angestellt, ob an dem Diaphragmarand, bei welchem ja eine erhebliche Konzentration angeregter und ionisierter Atome herrschen muß, eine Zerstäubung auftreten kann. Sämtliche Diaphragmen (sie wurden mit einem Silber-, Kupfer- oder Magnesiumüberzug versehen. Die Öffnung war etwas weiter, etwa 2 mm, damit nicht thermische Verdampfung infolge Erhitzung durch die Entladung auftreten konnte) zeigten auch nach stundenlangem Durchgang einer Neonentladung keine Veränderung. Obwohl die Verdampfungsarbeit pro Atom immer wesentlich kleiner als die Anregungsenergie des Neons war, verliefen also alle Versuche negativ. Offenbar wird im allgemeinen (ähnlich wie in Gasphasen) die Anregungs- oder Ionisierungsenergie primär in Elektronenenergie des Metalls verwandelt und bewirkt sekundär nur eine Erwärmung größerer Bezirke. Dem entspricht auch die häufig beobachtete Auslösung von Sekundärelektronen aus Metallen durch angeregte Atome.

auch möglich, daß negative Ionen wohl gebildet wurden, aber auf dem Wege zur Anode ihre Ladung abgeben mußten. Der Transport von Metall zur Anode bei großen Verdampfungsgeschwindigkeiten erfolgte wahrscheinlich (hierfür werden vor allem die Versuche mit Anodenanordnung 2 sprechen) in Form größerer Teilchen, welche negative elektrische Ladungen besaßen. Daneben wäre auch denkbar, daß die Bildung negativer Atom- oder Molekülionen in dichten Dampfwolken außerordentlich erleichtert wird und hier deshalb entstandene negative Ionen lange Strecken in der positiven Säule unversehrt durcheilen konnten.

Wir wollen zunächst die Verhältnisse bei kleinen Verdampfungsgeschwindigkeiten diskutieren. Um eine Vorstellung von der Empfindlichkeit unserer Methode zu gewinnen, schätzen wir unter der Annahme, daß etwa gebildete negative Ionen bis zur Anode gelangen können, eine obere Grenze für die Anlagerungswahrscheinlichkeit der Elektronen ab. Dabei seien die Bedingungen zugrunde gelegt, wie sie bei den höchsten von uns angewandten Drucken (5 mm *Hg* Neon) und Stromstärken (300 mA) herrschten. Denn hierbei ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung negativer Ionen am größten. (Sie nimmt, wie man sofort einsieht, in erster Näherung quadratisch mit dem Druck und linear mit der Stromstärke zu.) Wir setzen voraus, daß in dem Gebiet, in welchem die Verdampfung stattfand, ungefähr die gleiche Elektronenkonzentration herrschte wie in den vom Metalldampf nicht gestörten. Sie läßt sich dann nach der Beweglichkeitsformel von Langevin unter Benutzung[1]) des Wertes der Elektronentemperatur von 3 Volt und des Gradienten von 2 Volt zu $2 \cdot 10^{11} \frac{\text{Elektronen}}{\text{cm}^3}$ berechnen. Die Diffusionszeit Δt eines verdampften Metallatoms kann nach der Formel vom mittleren Verschiebungsquadrat

$$\Delta t = \frac{(\Delta x)^2}{2D}$$

(Δx mittlere Verschiebung während der Zeit Δt, $D = \frac{\lambda c}{3}$ Diffusionskoeffizient) bestimmt werden. Dabei setzen wir für Δx den Betrag 5 cm entsprechend der beobachteten Ausdehnung des Metallbeschlages auf der Wand und für $\lambda = \frac{1}{500}$ cm ein[2]). Es ergibt sich $\Delta t = \frac{2 \cdot 10^4}{c}$ sec.

1) Vgl. R. Hirchert u. R. Seeliger, Ann. d. Phys. **11**, 817, 1931.

2) Der Wert soll nur die richtige Größenanordnung angeben. Genaue Stoßradien sind nicht bekannt.

Aus der Verdampfungstemperatur schätzen wir die Geschwindigkeit c der Metallatome zu 0,1 Volt. Für die Anzahl der Elektronenstöße, welche ein Metallatom auf dem Wege bis zur Wand erleidet, errechnet man auf diese Weise schließlich einen Wert zwischen 500 und 1000. Da 1/100 mg nach unseren Wägungen noch deutlich auf der Anode zu erkennen ist und diese Menge ungefähr den 10^{-4}ten Teil der bei einem Versuch verdampften Substanz bedeutet, so ergibt sich also, daß unter der gemachten Annahme die Anlagerungswahrscheinlichkeit für Elektronen einer Temperatur von 2 Volt kleiner als ein Wert zwischen 10^{-6} und 10^{-8} sein müßte.

Zur Abschätzung der Wahrscheinlichkeit für eine Zerstörung negativer Ionen im Volumen der Säule wird man im wesentlichen nur folgende beiden Prozesse in Betracht ziehen müssen:

1. Die Abgabe des Elektrons vom negativen Ion an ein positives, wobei der Energieüberschuß in kinetische oder Strahlungsenergie verwandelt wird.
2. Die Abtrennung des Elektrons vom negativen Ion durch Elektronenstoß[1]).

Der erste Vorgang läßt sich übersehen unter Benutzung von Vorstellungen, welche zuerst von Rice[2]) zur Behandlung der Übertragung von Anregungsenergie zwischen Atom und von Weitzel und Beeck[3]) zur Deutung der Anregung von Atomen durch Atom- oder Ionenstoß ausgebildet worden sind. Ein Übergang eines aus mehreren Partikeln zusammengesetzten Systems von einem Zustand in einen anderen kann nach dem Franck-Condon-Prinzip nur unter Erhaltung von Kernabstand und -impuls stattfinden. Wenn man sich (für ein System mit zwei Kernen) in üblicher Weise die Potentialkurven des separierbaren, den wirklichen Verhältnissen angenäherten Modells als Funktion des Kernabstandes aufträgt, so findet daher ein strahlungsloser Übergang von einer Potentialkurve auf die andere in der Nähe ihrer Schnittpunkte statt, und zwar nur[4]), wenn die

1) Die Abtrennung des Elektrons vom negativen Ion durch Stoß zweiter Art mit angeregten Atomen kommt nur in Betracht, wenn zufällig Energieresonanz herrscht.

2) O. K. Rice, Phys. Rev. **37**, 1187, 1931. Vgl. ferner A. Jablonski, Zeitschr. f. Phys. **70**, 723, 1931; B. Kisilbasch, V. Kondratjew u. A. Leipunski, Physik. Zeitschr. d. Sowjetunion Bd. II, 201, 1932.

3) W. Weizel u. O. Beeck, Zeitschr. f. Phys. **76**, 250, 1932.

4) Außerdem muß auch die „Rasse" der beiden Zustände die gleiche sein. Man kann sich leicht überlegen, daß in allen hier interessierenden Fällen Schnittpunkte, welche dieser Bedingung genügen, vorhanden sind.

Energie des Systems nicht hoch über der des Schnittpunktes liegt. Die Schnittpunkte der Potentialkurven[1]), welche dem aus positiven und negativen Ionen zusammengesetzten Molekül entsprechen, mit denen von möglichen Atomzuständen liegen jedoch (solange sie sich nicht weit unter der das freie positive und negative Ion repräsentierenden Asymptote befinden) wegen des langsamen Abfalls der Coulombschen Kräfte bei sehr großen Kernabständen. Wie London bemerkt hat, ist deshalb die Wahrscheinlichkeit für den Übergang des Elektrons vom negativen auf das positive Ion sehr gering. Man kann dies nach London anschaulich so deuten, daß das Elektron bei den großen Abständen der Kerne im Schnittpunkte den Potentialberg zwischen positivem und negativem Ion nicht mehr zu durchdringen vermag. Ebenso gering wie die Wahrscheinlichkeit des strahlungslosen Überganges des Elektrons zwischen den Ionen wird aber auch der unter Strahlung sein. Dies hat seinen Grund darin, daß die Lebensdauer der angeregten Zustände groß ist gegen die Dauer einer Oszillation[2]). Weiterhin müssen wir noch bedenken, daß unter unseren Versuchsbedingungen eine Begegnung eines negativen Ions mit einem positiven nur selten stattfinden kann. Setzen wir wiederum die Verhältnisse für Neon 5 mm *Hg* Druck und 300 mA voraus und nehmen wir die Beweglichkeit der negativen Ionen von der üblichen Größenordnung, nämlich $\frac{760 \text{ cm/sec}}{5 \text{ Volt}}$ und versuchsweise einen Stoßradius des Prozesses von $\sim 10^{-8}$ cm an, schreiben wir ferner den positiven Ionen eine Temperatur von $^1/_{10}$ Volt zu und setzen ihre Konzentration gleich der Elektronenkonzentration, so können wir leicht abschätzen, daß die Wahrscheinlichkeit des Prozesses auf der Wegstrecke von 40 cm nur 0,5 beträgt. Da die Wahrscheinlichkeit der Begegnungen bei kleineren Drucken oder Stromstärken nur geringer wird und da der Stoßradius nach den voraufgegangenen Ausführungen bestimmt wesentlich kleiner ist, als bei der Abschätzung angenommen, brauchen wir die Übergabe des Elektrons vom negativen Ion an ein positives, wenigstens solange es sich um Atomionen handelt und Dreierstöße ausgeschlossen sind[1]), nicht zu berücksichtigen.

Der Elektronenstoßprozeß hingegen könnte durchaus zur Vernichtung negativer Ionen führen. Hierbei fällt vor allem ins Gewicht, daß die Zusammenstöße zwischen negativen Ionen und den Elektronen wegen der großen Geschwindigkeit der letzteren sehr viel häufiger erfolgen als mit den positiven Ionen. Die Stoßzahlen der Elektronen sind ungefähr um den Faktor 10^3 größer als die der positiven Ionen. Sie werden also, wie aus der Abschätzung des vorigen Abschnittes hervorgeht, relativ häufig den negativen Ionen begegnen, wenn es sich nicht gerade um sehr kleine Drucke (kleiner als $^1/_{100}$ mm *Hg*) und Stromstärken (kleiner als 1 mA) handelt. Über den Stoßquerschnitt des Prozesses weiß man allerdings noch nichts. Aber wenn man bedenkt, daß er wegen der weitreichenden Coulombschen Felder vielleicht noch größer sein könnte als der Querschnitt für die verwandte Stoßionisation normaler Atome, so muß man zumindest mit der Möglichkeit rechnen, daß er bei unseren Versuchen eine Rolle spielt.

Die Annahme der Bildung negativer größerer Partikel bei rascher Verdampfung hat zur Voraussetzung, daß eine gewisse Abkühlung des Metalldampfes in der Entladung erfolgt. Leider ist es schwierig, Angaben über das Verhältnis der Metalldampfdichte zur Dichte des Füllgases, von der ja die Temperaturen abhängen werden, zu machen. Diese Abkühlung vorausgesetzt, werden negative größere Metallpartikel auch dann entstehen, wenn das Metallatom keine Elektronenaffinität besitzt. Man könnte sich etwa vorstellen, daß zunächst positive Ionen als Kondensationskerne positive Teilchen bilden. Ihre positive Ladung dürfte bald durch Elektronen neutralisiert werden (vgl. hierzu die Abschätzung auf dieser Seite, linke Spalte) und diesen

1) Vgl. hierzu die Ausführungen von H. Sponer, Leipz. Vorträge, S. 114, 1931. In einem etwas anderen Zusammenhang wurden dort die Verhältnisse bei den Alkalihalogeniden diskutiert.

2) Vgl. hierzu H. Beutler u. M. Polanyi, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **1**, 3, 1928; V. Kondratjew, Physik. Zeitschr. d. Sowjetunion **1**, 501, 1932; V. Kondratjew u. A. Leipunski, Zeitschr. f. Phys. **56**, 353, 1929.

1) Sind jedoch die Gasdrucke groß, so wird eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür bestehen, daß vermittels Dreierstößen ein Teil der wechselseitigen potentiellen Energie der beiden Ionen bzw. ihrer kinetischen Energie in kinetische Energie des 3. Stoßpartners verwandelt wird. Die beiden Ionen werden hiernach nicht mehr hyperbelähnliche, offene Bahnen beschreiben, sondern es wird ein echtes Molekül entstehen, das (wenn nicht eine chemische Verbindung möglich ist) in neutrale Atome zerfällt. Die Wahrscheinlichkeit der Übergabe des Elektrons vom negativen Ion an ein positives wird hierdurch also größer werden. Aus ähnlichen Gründen könnten auch die Übergabewahrscheinlichkeiten größer sein als im oben diskutierten System zweier Atomionen, wenn eines oder beide Ionen Molekülionen sind. Es ist dann nämlich möglich, daß ein Teil der potentiellen oder kinetischen Energie der Ionen (wenigstens vorübergehend) in Schwingungs- oder Rotationsenergie dieser Moleküle übergeht, die Ionen daher gemeinsam ein Molekül bilden, welches auch in neutrale Teile zerfallen kann.

Partikeln wird, sobald sie eine gewisse Größe erreicht haben, eine beträchtliche Anlagerungswahrscheinlichkeit zukommen. Und zwar besteht auch durchaus die Möglichkeit, daß mehrere Elektronen von den Metallteilchen aufgenommen werden. Nehmen wir z. B. eine Magnesiumkugel von 30 Atomen an und berechnen ihren Radius aus der Dichte des kompakten Magnesiums, so beträgt ihr Potential gegenüber der Umgebung erst 1 Volt, wenn sich bereits 10 Elektronen auf ihr befinden. Da die kinetische Energie der Entladungselektronen genügend groß ist, um gegen solche Potentiale anlaufen zu können, ist es also wahrscheinlich, daß diese Metallkugeln auf ihrem Weg zur Anode nacheinander verschiedene Elektronen aufnehmen. Das Einfangen von positiven Ionen dürfte jedoch wegen ihrer geringen Begegnungswahrscheinlichkeit wesentlich seltener erfolgen. Eine obere Grenze für Ladungen und Masse der Partikel muß sich aus der Tatsache ergeben, daß sie nicht imstande sind, in größeren Mengen das Wandfeld zu überwinden und zur Wand zu gelangen. Ihre kinetische Energie muß also kleiner sein als die Energie der Elektronen. Nach einer Formel von Compton[1]) und Langmuir (es werden hierbei geringe Weglängengradienten und elastische Zusammenstöße von Kugeln miteinander vorausgesetzt) ergibt sie sich zu

$$V = \frac{z \cdot \lambda E}{2{,}31} \sqrt{\frac{M}{m}}$$

(z = Anzahl der Elementarladungen des Teilchens; λ = freie Weglänge des Teilchens; m = Masse des Füllgasatoms; M = Masse des Teilchens). Lassen wir eine kinetische Energie der Teilchen von 1 Volt zu, so darf nach der Formel bei Annahme der gleichen Weglänge wie auf S. 585 das Produkt aus der Anzahl der Elektronen und der Wurzel aus der Anzahl der Atome, welche das Partikel bilden, nicht größer als ≈ 500 sein. Es ist also ein beträchtlicher Spielraum für Größe und Ladung der Teilchen gestattet.

Die Annahme, daß durch große Dampfdichten die Bildung negativer (Atom- oder Molekül-) Ionen außerordentlich begünstigt wird, geht von der bekannten Abhängigkeit der Anlagerungswahrscheinlichkeit von der Elektronengeschwindigkeit aus. Es wäre möglich, daß die Elektronen in dichten Dampfwolken ihre kinetische Energie verlieren und dadurch zur Anlagerung an Atome erst instand gesetzt werden. Nimmt man noch hinzu, daß die Diffusionszeit der Metallatome durch ihre gegenseitige Behinderung erhöht wird, so könnte sich schon ergeben, daß die Wahrscheinlichkeit für das Einfangen eines Elektrons durch ein Atom oder Molekül um einige Zehnerpotenzen größer ist als bei langsamer Verdampfung. Sollen so entstandene negative Ionen unversehrt zur Anode gelangen, so muß jedoch, wie wir oben ausgeführt haben, der wahrscheinlich hierfür maßgebliche Stoßquerschnitt für die Abtrennung des Elektrons durch Elektronenstoß wider Voraussicht gering sein. Es dürfte daher eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür bestehen, daß negative Atom- oder Molekülionen (bei den hier in Betracht gezogenen Drucken und Stromstärken) nicht in größeren Mengen bis zur Anode gelangen können und somit der Metalltransport in Form größerer Partikel vor sich geht.

Auf jeden Fall ist die Abhängigkeit des Effektes von Druck- und Stromstärke sofort verständlich. Eine Bildung negativer Träger kann selbstverständlich unter beiden Annahmen nicht erfolgen, wenn die Konzentration der Ladungsträger oder wenn die Dampfdichte zu gering ist.

Die Resultate[1]), welche mit der Anodenanordnung 2 gewonnen wurden, scheinen jedoch nur mit der Annahme einer großen Persistenz der Bewegungsrichtung und damit einer größeren Masse und Ladung der Teilchen verträglich zu sein. Vor allem denken wir hierbei an die Strahlbildung, welche die Entstehung der Flecken an der Wand zur Folge hat. Die notwendige kinetische Energie (vielleicht übertrifft sie hier sogar die Elektronenenergie) könnten die Teilchen durch die große Feldstärke (60 Volt) vor der Öffnung erhalten. Auch daß große Mengen auf den Rand der Diaphragmaöffnungen gelangen, scheint seinen Grund in dieser Persistenz zu haben. Die Teilchen scheinen hierbei nicht den Kraftlinien zu folgen, sondern ihrer Trägheit, so wie es Fig. 4 deutlich machen soll. Allerdings

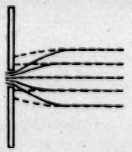

Fig. 4. ---- Kraftlinien. —— Bahn der Partikel.

1) K. T. Compton u. J. Langmuir, Rev. of mod. Phys., El. Discharge in Gases **2**, 220, 1930.

1) Herr Prof. Franck hat uns nach Abschluß des Manuskriptes in freundlicher Weise darauf aufmerksam gemacht, daß die Abscheidung des Metalls auf der Rohrwand in der Nähe der Elektroden (und vielleicht auch auf dem Diaphragmarand) relativ einfach durch Gasströmungen, welche vor den Elektroden eine Wirbelbildung hervorrufen, erklärt werden kann. Alle wesentlichen Schlüsse bleiben selbstverständlich auch bei dieser Annahme unberührt.

sind die Verhältnisse bei den großen Stromdichten und den großen Geschwindigkeiten sämtlicher Ladungsträger vor der Öffnung so unübersichtlich, daß man wohl kaum eindeutige Schlüsse ziehen kann. Wir möchten hier nur noch auf die Schwierigkeiten hinweisen, welche die Ablenkung der Strahlen aus der Stromrichtung dem Verständnis bereiten. Es ist vielleicht naheliegend, eine positive Aufladung der Strahlen anzunehmen, denn dann würden sie von der Anode abgestoßen und könnten ihren Weg zur Wand nehmen. Es ist aber nicht einzusehen, wie diese Aufladung mit so großer Wahrscheinlichkeit erfolgen soll. Wenn die Teilchen nur eine negative Elementarladung besitzen, so müssen nacheinander zwei positive Ionen aufgenommen werden. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich, da (nach S. 586) die Ladung des ersten positiven Ions sofort durch ein neu angelagertes Elektron wieder kompensiert werden sollte. Wenn man auch berücksichtigt, daß die positiven Ionen Elektronen aus dem Teilchen herauslösen können, so ist doch ohne weitgehende Hypothesen kaum einzusehen, wie Teilchen mit mehreren Elektronen positiv werden sollen. Wir halten es daher nicht für völlig ausgeschlossen, daß auch Raumladungseffekte mitspielen. Vielleicht ist die negative Raumladung, welche zur Anode gemeinsam gelangende Teilchengruppen mit sich führen, bisweilen so groß, daß ihnen folgende eine plötzliche Ablenkung nach der Wand zu erfahren.

Abschließend sei noch gestattet, einige Folgerungen zu ziehen, welche die Arbeiten von Lübcke und Kömnick betreffen. Auf Grund unserer Ergebnisse möchten wir überzeugt sein, daß wesentlich für die Bildung der negativen Ladungen in den Quecksilberbögen die Existenz der flüssigen zerstäubenden Quecksilberkathode war. Ebenso wie in unserer Anordnung dürfte dort in den außerordentlich dichten Dampfwolken unmittelbar vor der Kathode, begünstigt durch große Stromdichten, die Bildung negativer Partikel vor sich gehen, und wir möchten sowohl die Entstehung negativer Atomionen (durch Elektronenanlagerung an normale Atome) als auch größerer Partikel für möglich halten.

Anhang.

Zur Bestätigung der Vorstellungen, welche bei der Durchführung der Arbeit maßgeblich waren, erschien es wünschenswert, festzustellen, ob auch positive Metallpartikel längere Strecken der positiven Säule durchwandern können. Wenn man annimmt, daß die positiven Metallteilchen sich nicht wesentlich anders verhalten als die positiven Ionen der Grundentladung, so folgt aus den Schottkyschen Gleichungen sofort, daß sie nach ihrer Entstehung unter unseren Versuchsbedingungen durch das Wandfeld bereits zur Wand transportiert worden sind, nachdem sie erst höchstens einige Zentimeter in Richtung der Rohrachse zurückgelegt haben. Die Anzahl der in der Zeiteinheit zur Wand eilenden positiven Ionen der Grundentladung hat Schottky berechnet zu

$$N = \frac{18\, n D_a}{\pi R^2}$$

(n = Anzahl der Ladungsträger pro cm Säulenlänge; R = Radius der Säule; D_a = ambipolarer Diffusionskoeffizient). Ein zur Zeit $t = 0$ erzeugtes Ion wird nun offenbar die Wand erreicht haben, wenn sämtliche zur Zeit $t = 0$ vorhandenen n-Ladungsträger dorthin gelangt sind. Also ergibt sich als eine mittlere[1]) Lebensdauer der Ionen

$$t = \frac{n}{N} = \frac{\pi R^2}{18 D_a}.$$

Nehmen wir an, daß die achsiale Komponente E der Feldstärke konstant ist, so ergibt sich für die mittlere Länge l des Weges, welche die Ionen in Richtung der Rohrachse nach ihrer Entstehung bis zur Kondensation an der Wand zurücklegen,

$$l = K^+ E \cdot t$$

(K^+ = Ionenbeweglichkeit). Für den Diffusionskoeffizienten hat Schottky abgeleitet

$$D_a = \frac{K}{l}(T_- + T_+)\,\frac{K_- K_+}{K_- + K_+}$$

(K = Boltzmannkonstante; T_-, K^- = Elektronentemperatur und Beweglichkeit; T_+ = Ionentemperatur). Im Grenzfalle kleiner

1) Es ist jedoch schwierig, diesen Mittelwert näher zu definieren. Die in der Achse erzeugten Ionen werden jedenfalls später die Wand erreichen, als der Mittelwert angibt und die in der Nähe der Wand erzeugten früher. Wenn negative und positive Ladungsträger gleiche Beweglichkeiten und Temperaturen besitzen und somit die Wandfelder fortfallen, erhält man für die Diffusionszeit der in der Achse erzeugten Ionen aus dem Ausdruck für das mittlere Verschiebungsquadrat (siehe S. 585) nach Ersetzung des Diffusionskoeffizienten durch die Beweglichkeit mittels der Townsendschen Beziehung $l = 0{,}75 \cdot R^2 \cdot \frac{E}{V^{\pm}}$, während der Ausdruck für den mittleren achsialen Weg, wie man sofort an Hand der Formeln übersieht, erhalten bleibt. Wenn man annimmt, daß die Temperatur der positiven Ionen gering ist und sie daher den elektrischen Kraftlinien folgen, erhält man (bei üblichen Elektronentemperaturen) ebenfalls achsiale Wege der gleichen Größenordnung.

Ionentemperaturen und Ionenbeweglichkeiten erhält man hieraus

$$D_a = \tfrac{2}{3} K^+ V^-$$

(V^- = Elektronentemperatur im Spannungsmaß). Also ergibt sich

$$l = 0{,}26 \cdot R^2 \frac{E}{V^-}$$

unabhängig von der Größe der Beweglichkeit und vom Gasdruck. Da E von derselben Größenordnung wie V^- ist, erhalten wir für $R = 2$ cm einen mittleren achsialen Weg von ungefähr 1 cm.

Die Versuche (es mußte lediglich die Stromrichtung umgekehrt werden) entsprachen unter den Umständen, welche vorausgesetzt wurden, ganz der Rechnung. Es konnte nie eine Wanderung des Metalls von der Anode zur Kathode festgestellt werden. Sie findet jedoch statt, wenn die Ströme so gering sind, daß die Entladung nicht mehr leuchtet. Dies wurde festgestellt, als einmal (Neondruck ungefähr 1 mm) versehentlich ein mit Wismut beladenes Mikroschiffchen derart zum Glühen gebracht wurde, daß eine außerordentlich große Dampfdichte entstand (und auch Verunreinigungen aus der Verdampfungsanordnung in die Entladung traten). Die Entladung erlosch. Aber in demselben Augenblick wurde das Glas in der Nähe der als Kathode dienenden Nickelscheibe deutlich geschwärzt. Und zwar bildete sich ein Ring von etwa 2 cm Breite, welcher um die gesamte Rohrwand in Höhe der Nickelscheibe herumlief, während letztere selbst unverändert blieb. Der Versuch konnte reproduziert werden und gelang auch mit Magnesium. Es hatte ferner den Anschein, als ob der Effekt wesentlich leichter sich bei geringen Gasdrucken hervorrufen ließ.

Dieser Transport des Metalls zur Kathode kann wohl nach den vorangegangenen Ausführungen nur vor sich gehen, wenn die Wand eine positive Ladung besitzt, so daß die positiven Teilchen nicht zu ihr hingezogen, sondern eher von ihr abgestoßen werden. Vielleicht kann sie dadurch entstehen, daß die Elektronen im Augenblick des Erlöschens der Entladung zur Anode transportiert werden, die positiven Ionen aber zurückbleiben und für eine positive Aufladung der Wand sorgen. Dies erscheint möglich, da die achsialen Wegstrecken der Elektronen ja ungefähr im Verhältnis der Elektronenbeweglichkeiten zur Ionenbeweglichkeit größer sein müssen als die der Ionen. Daß die positiven Teilchen sich nicht auf der Kathode selber, sondern neben ihr auf der Glaswand niederschlagen, dürfte darin seinen Grund haben, daß sich dort merkwürdigerweise noch starke negative Wandlungen erhalten haben.

Zusammenfassung.

Es wurde untersucht, unter welchen Bedingungen bei einer Verdampfung oder Zerstäubung von Metall in der Nähe der Kathode einer Edelgasentladung ein Transport negativer Metallpartikel zur Anode erfolgt. Festgestellt werden konnte, daß bei großen Verdampfungs- oder Zerstäubungsgeschwindigkeiten Metall in beträchtlichen Mengen den Kraftlinien folgt und zur Anode gelangt. Die Möglichkeiten zur Deutung der Ergebnisse wurden diskutiert. Es konnte nicht entschieden werden, ob negative Atomionen (bzw. Molekülionen) oder negativ geladene größere Teilchen transportiert wurden, die größere Wahrscheinlichkeit spricht gegen die Annahme negativer Atom- und Molekülionen.

Herrn Professor Seeliger möchte ich für zahlreiche Ratschläge meinen besten Dank aussprechen. Dank schulde ich ferner der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung für weitgehende Unterstützung und der Helmholtz-Gesellschaft für Überlassung einer Waage.

(Eingegangen 10. Juni 1933.)

Über einige optische Potentiale des Quecksilberatoms. Die sogenannten Ultraionisationspotentiale.

Von Ramon G. Loyarte und Margarita H. de Bose.

1. Gegenstand der Untersuchung.

Das Ziel dieser Untersuchung war, verschiedene Punkte bezüglich der Anregungspotentiale des *Hg* aufzuklären und außerdem auf die Priorität des einen von uns in bezug auf das Auffinden von mehreren der sogenannten Ultraionisationspotentiale aufmerksam zu machen und zu versuchen, dieselben zu erklären.

H. Kallmann und B. Rosen[1]) haben vor kurzem in einem zusammenfassenden Bericht die Werte der „Ultraionisationspotentiale" des *Hg*, wie sie von verschiedenen Forschern, zum Teil erst in neuerer Zeit, gefunden wurden, zusammengestellt, ohne zu erwähnen, daß mehrere von diesen Werten schon vor Jahren von uns angegeben wurden.

In der folgenden Tabelle ist die Gesamtheit dieser Potentiale eingetragen; der Tabelle folgt

1) H. Kallmann und B. Rosen, Die Elementarprozesse der Ionisation durch Stoß materieller Teilchen, Physik. Zeitschr. **32**, 521, 1931.

ein Verzeichnis der diesbezüglichen Arbeiten nach Jahr und Datum geordnet.

Wie man sieht, sind sechs von den sieben Potentialen, die wir als die ersten gefunden haben, nachher von anderen Forschern wieder gefunden worden.

Zahlreiche neue Beobachtungen, ausgeführt von dem einen von uns in der Absicht, einzelne Punkte aufzuklären, bestätigen vollauf die genannten Resultate.

2. Unsere Messungen.

Es wurden eine große Anzahl von Beobachtungen nach der photoelektrischen Methode ausgeführt.

Wir haben beweisen können, daß die Wahrscheinlichkeit für einen atomistischen Übergang von der Intensität des Elektronenstromes abhängt oder, um mit größerer Genauigkeit zu sprechen, von der Raumladung. Kritische Potentiale, die bei schwachen Strömen stark hervortreten, verschwinden beinahe bei starken Strömen und umgekehrt. Dieses ist der Grund, so glauben wir, weshalb die verschiedenen Forscher nicht dieselben Potentiale finden, und daraus folgt, daß es notwendig ist, Messungen auszuführen bei verschiedenen Raumladungen und auch bei verschiedenem Druck; und dieses haben wir gemacht.

Es ist selbstverständlich, daß die Meßröhre sorgfältig entgast wurde, indem sie während vieler Stunden bis zu 400° C erwärmt und gleichzeitig hochgradig evakuiert wurde. Sie war in einem verschlossenen Holzkasten angebracht, dessen Temperatur geregelt wurde durch Erwärmung mittels einer Heizspirale von Manganin, die sich in einer geerdeten Bronzeröhre, gegen welche sie isoliert war, befand. Auch wurden Beobachtungen gemacht, während die Röhre in Verbindung mit der Luftpumpe für hohes Vakuum gehalten wurde, mittels einer Glasröhre von sehr kleiner innerer Öffnung. Das *Hg* der Röhre destilliert in dieser Weise ständig nach der Luftpumpe, und man ist sicher, daß keine Spur von irgendwelchem Gas darin bleibt. —

In der Tabelle II sind die gefundenen Potentiale eingetragen.

Die Korrektion wurde bestimmt aus dem Wert, den man bekommt für den Übergang $1S - 2p_2 = 4{,}86$ Volt, indem der Elektronenstrom, der die Auffangeplatte erreicht, gegen ein kleines Gegenfeld zwischen dieser und dem Netz gemessen wurde für verschiedene Werte des Potentials; das heißt, indem man die gewöhnliche Methode zur Bestimmung von kritischen Potentialen benutzte. Der in dieser Weise gefundene Wert der Korrektion wurde in

Tabelle I.

Beobachter	Potentiale																			
1. Loyarte[1]	—	—	10,88	—	—	11,44	—	11,74	—	—	—	12,19	—	—	—	13,09	13,44	13,69
2. Lawrence[2]	10,60	—	—	—	11,29	—	—	11,70	—	—	12,06	—	—	—	—	—	—	—
3. Morris[3]	10,65	—	—	—	11,34	—	—	—	11,78	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4. Rose[4]	—	—	—	—	—	—	11,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,80
5. Foard[5]	—	—	11,07	—	—	—	11,53	—	—	—	—	—	—	—	—	13,34	—	—
6. Hughes-Atta[6] ...	10,62	—	10,88	—	11,28	11,40	—	—	11,77	—	—	12,16	—	—	12,46	—	—	—
7. Haupt[7]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,30	12,45	12,85	13,20	—	—
8. Smith[8]	10,60	10,76	10,88	11,06	11,27	11,40	11,55	11,70	11,78	11,92	12,00	12,06	12,17	12,28	12,40	12,77	13,55	—
9. Nielsen-Potter[9]	10,66	—	—	11,00	—	11,41	—	11,72	—	—	—	12,06	—	—	12,40	12,80	13,25	—
Mittelwerte .	10,63	10,76	10,88	11,04	11,28	11,41	11,53	11,71	11,78	11,92	12,00	12,06	12,17	12,29	12,43	12,80	13,27	13,49	13,75

1) R. G. Loyarte, Los potenciales de excitación del átomo de mercurio. Contribución al Estudio de las Ciencias, IV, 9, (Marzo) 1926; id. id. Physik. Zeitschr. **27**, 584, (Sept.) 1926. — 2) E. Lawrence, Phys. Rev. **28**, 947, (Nov.) 1926. — 3) T. C. Morris, Phys. Rev. **32**, 447, 1928. 4) D. C. Rose, Nature **125**, 460, 1930. — 5) C. W. Foard, Phys. Rev. **35**, 1187, 1930. — 6) Hughes und Atta, Phys. Rev. **38**, 214, 1930. 7) C. R. Haupt, Phys. Rev. **37**, 282, 1931. — 8) P. T. Smith, Phys. Rev. **37**, 808, 1931. 9) Nielsen-Potter, Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society **44**, 31, 1928; Phys. Rev. **37**, 87, 1931.

Tabelle II.

Die von M. H. de Bose gefundenen Werte.

Potential	Früher beobachtet von	Potential	Früher beobachtet von
8,80*)	Franck u. Einsporn; H. A. Messenger; Pavlov und Sueva	11,13	—
		11,32	Lawrence; Morris; Hughes-Atta; Smith
8,91	—	11,40	Loyarte; Hughes-Atta; Smith; Nielsen-Potter
9,01	Pavlov und Sueva		
9,14*)	H. A. Messenger		
9,23	Franck u. Einsporn	11,54	Rose; Foard; Smith
9,32*)	Franck u. Einsporn	11,70	Loyarte; Lawrence; Smith; Nielsen-Potter
9,43*)	Pavlov und Sueva		
9,54*)	H. A. Messenger	11,79	Morris; Hughes-Atta; Smith
9,72*)	H. A. Messenger		
9,82	Franck u. Einsporn	11,93	Smith
9,90	—	12,04	Lawrence; Smith; Nielsen-Potter
9,99*)	—		
10,07	—		
10,20	—	12,15	Loyarte; Hughes-Atta; Smith
10,32	Loyarte		
10,41[1])	Franck u. Einsporn	12,30	Haupt; Smith
10,50	—	12,46	Hughes-Atta;
10,60	Lawrence; Morris; Smith; Nielsen-Potter		Haupt; Smith; Nielsen-Potter
		12,57	—
10,71	Smith	12,76	Smith; Nielsen-Potter
10,83	Loyarte; Hughes und Atta; Smith	13,07	—
		13,11	Loyarte
10,94	—	13,24	Haupt; Nielsen-Potter
11,03	Foard; Smith; Nielsen-Potter	13,34	Foard
		13,51	Smith

wenigen Hundertsteln Volt verbessert, um zu der endgültigen Korrektion zu gelangen, nämlich zu der Korrektion, für welche es gelingt, von photoelektrischen Werten ausgehend, die genauesten Werte der Potentiale festzulegen, die bekannten optischen Übergängen entsprechen.

*) Diese Werte entsprechen bekannten optischen Übergängen.

1) Ionisationspotentiale.

3. Besprechung der Resultate.

Die Potentiale 9,01, 9,14 und 9,23 Volt entsprechen unseren Messungen zufolge nicht einem einzigen Übergang, wie die bisher bekannten Bestimmungen es folgern lassen, sondern drei verschiedenen Übergängen. Das Potential aus der Tabelle von Franck und Einsporn würde unserem 9,82 entsprechen oder vielleicht einem mittleren Wert zwischen dem letzteren, dessen Ursprung nicht bekannt ist, und 9,72 $2(1S-2p_2)$, $1S-4P$. Dasselbe ließ sich sagen von dem Potential 8,86 aus der Tabelle dieser Forscher; wir finden zwei Potentiale: 8,80 $1S-3D$; $1S-3p_1$; $1S-3d_{123}$, und 8,91 von unbekanntem Ursprung.

Was die Potentiale von höherem Wert als $1S=10{,}39$ Volt betrifft, so werden mehrere von ihnen von Lawrence als „Ultraionisationspotentiale" betrachtet, und sie entstehen nach seiner Meinung höchstwahrscheinlich durch die Gleichzeitigkeit der Ionisation und des Überganges eines zweiten Elektrons auf ein anderes Niveau im Atom von höherer Energie.

Wahrscheinlich entspricht die Erklärung von Lawrence nicht in allen Fällen der Wirklichkeit. Die Ionisation, die er beobachtet, sinkt augenblicklich bis zu dem Potential 11,33 Volt, was nach unserer Meinung nicht, wie Lawrence behauptet, bedeutet, daß ein kritisches Potential von diesem Wert existiert, sondern daß diese Abnahme veranlaßt wird durch die Tatsache, daß die Elektronen von 11,33 Volt, die den Ionisierungsraum erreichen, sowohl 6,67 $(1S-2P)$ Volt als 4,66 $(1S-2p_3)$ Volt verlieren können, weil $4{,}66+6{,}67=11{,}33$ Volt, welche Übergänge von großer Wahrscheinlichkeit sind für irgendwelche Spannung der Elektronen. Nur die übriggebliebenen Elektronen würden eine von den Ionisationen, die 10,4 und 10,6 Volt entsprechen, hervorrufen.

Was die Beobachtungen von Smith betrifft, so sind wir der Meinung, daß wegen seiner Versuchsanordnung die Knicke sowohl dem Auftreffen von Ionen auf der Sammelplatte wie der Abgabe von photoelektrischen Ionen von dieser entsprechen können. Die von ihm beobachteten kritischen Potentiale, von welchen Loyarte auch einige und Bose die übrigen gefunden hat, können also sehr wohl mit der Summe von schon bekannten kritischen Potentialen übereinstimmen.

Wir wollen jetzt die Potentiale unserer Tabelle betrachten, die unter dem Ionisationspotential 10,41 (der optische Wert ist 10,39) liegen. In der folgenden Tabelle sind sie neben der Angabe des optischen Überganges, der ihnen nach unserer Meinung entspricht, aufgeführt.

Physik. Zeitschr. 27, 584, (Sept.) 1926. — 2) E. Lawrence, Phys. Rev. 28, 947, (Dez.) 1926. — 3) D. C. Rose, Nature 125, 450, 1930. — 5) C. W. Foard, Phys. Rev. 35, 1167, 1930. — 6) Hughes und Atta, Phys. Rev. 36, 254, 1930. — 4) C. R. Haupt, Phys. Rev. 37, 282, 1931. — 8) P. T. Smith, Phys. Rev. 37, 808, 1931. — 7) Nielsen-Potter, Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society 44, 31, 1928; Phys. Rev. 37, 87, 1931.

Oberhalb 10 Volt sind die optischen Niveaus einander so nahe, daß man für jedes Potential, zwischen diesem Wert und dem Ionisationspotential, eine oder mehrere Übergänge als entsprechend angeben kann. Dem Potential 10,32 Volt z. B., welchem wir die beiden Übergänge $1S - 2p_2$ und $1S - 2p_1$ zuordnen, die, wie man weiß, von großer Wahrscheinlichkeit sind, könnte man also auch verschiedene andere Übergänge zuordnen.

Tabelle III.

Potential	Übergang
8,80	$1S - 3P$; $1S - 3p_1$
	$1S - 3d_{123}$
8,91	?
9,01	?
9,14	$1S - 3S$
	$1S - 3s$
9,23	?
9,32	$(1S - 2p_3) + (1S - 2p_3)$
9,43	$1S - 4p_{123}$
9,54	$(1S - 2p_3) + (1S - 2p_2)$
9,72	$2(1S - 2p_2)$
9,82	$1S - 5p_{123}$
	$1S - 3d_{123}$
9,90	$1S - 5P$
9,99	$1S - 6p_{123}$; $1S - 6d_{123}$
	$1S - 6P$; $1S - 6D$
10,07	$1S - 7P$; $1S - 7D$
10,17	$1S - 8P$
10,20	$1S - 9P$
10,32	$(1S - 2p_2) + (1S - 2p_1)$
10,41	$1S$

Es kommen drei Potentiale von unbekanntem Ursprung vor: 8,91, 9,01 und 9,23, das heißt Potentiale, welchen man nicht Übergänge zwischen bekannten optischen Niveaus zuordnen kann. Mit dem Additions- und Subtraktionspotential 1,4 Volt lassen sie sich in folgender Weise erklären: das erste entsteht durch die Kombination $10{,}32 - 1{,}4 = 8{,}98$, wo 10,32 ein Potential von bekanntem Ursprung ist, das schon früher von Loyarte beobachtet wurde, mit einer Versuchsanordnung, die weit weniger empfindlich war als die in dieser Arbeit gebrauchten, woraus hervorgeht, daß es unter gewissen Bedingungen sehr stark in Erscheinung tritt; das Potential 9,01 entsteht aus der Kombination: $1S - 1{,}4 = 10{,}4 - 1{,}4 = 9$ Volt; das Potential 9,23 läßt sich durch die Kombination von $10{,}60 - 1{,}4 = 9{,}20$ erklären; das Potential 10,60 ist eins der Ultraionisationspotentiale, die von Lawrence beobachtet wurden, und es liegt kein Grund vor, seine Erklärung zu bezweifeln.

Es ist uns nicht möglich gewesen, tiefer einzudringen in die Frage nach dem Kombinationspotential 1,4 Volt, weil die Nickelplatte in unserer Stoßröhre nicht eine genügend große photoelektrische Empfindlichkeit besaß, um mit dem Galvanometer, das uns zur Verfügung stand, genaue Messungen unterhalb 8,5 Volt auszuführen.

Was die Potentiale von höherem Wert als das Ionisationspotential anbelangt, so kann man sie nicht in allen Fällen durch aufeinander folgende optische Übergänge oder durch Kombination mit dem Potential 1,4 sicher identifizieren, weil einige davon sehr gut ionisierten Atomen entsprechen können. In der folgenden Tabelle finden sich deshalb einige Werte, die nicht identifiziert sind.

Tabelle IV.

Potential	Identifizierung
10,50	—
10,60	Ionisation (Lawrence)
10,71	$6{,}06 + 4{,}66 = 10{,}72$
10,83	$2(1S - 2p) = 10{,}86$
10,94	$6{,}30 + (1S - 2p_3) = 10{,}96$
11,03	—
11,13	$6{,}30 + (1S - 2p_2) = 10{,}16$
11,32	Ionisation (Lawrence)
	$(1S - 2P) + (1S - 2p_3) = 11{,}33$
11,40	—
11,54	$(1S - 2p_2) + (1S - 2P) = 11{,}53$
11,70	Ionisation (Lawrence)
11,79	—
11,93	—
12,04	Ionisation (Lawrence)
	$(1S - 2p_1) + (1S - 2P) = 12{,}10$
12,15	$6{,}06 + 6{,}06 = 12{,}12$
12,30	$(1S - 2s) + (1S - 2P) = 12{,}35$
	$6{,}06 + 6{,}30 = 12{,}36$
12,46	$5{,}73 + 6{,}67 = 12{,}40$
12,51	$(1S - 2s) + (1S - 2p_2) = 12{,}55$
	$6{,}30 + (1S - 2P) = 12{,}60$
12,76	$6{,}30 + (1S - 2P) = 12{,}73$
13,01	—
13,11	$(1S - 2p_1) + (1S - 2s_3) = 13{,}12$
13,24	$(1S - 2p_3) + (1S - 3p_2) = 13{,}24$
13,34	$2(1S - 2P) = 13{,}34$
13,51	—

La Plata, Instituto de Fisica de la Universidad. April 1933.

(Eingegangen 24. Mai 1933.)

Zur elektrostatischen Theorie der Frequenzabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit und der Dielektrizitätskonstanten in gemischten Lösungen starker Elektrolyte.

II. Verallgemeinerung der Bennewitz-Wagner-Küchlerschen Rechnungen auf den nichtstationären Fall.

Von H. Falkenhagen und W. Fischer.

1. Einleitende Bemerkungen.

In unserer ersten Notiz[1]) versuchten wir zu zeigen, daß prinzipiell eine allgemeine quantitative Lösung für die Dispersion der Ionenbeweglichkeiten und der Dielektrizitätskonstanten in Mischungen von beliebig vielen genügend verdünnten starken Elektrolyten angegeben werden kann. Die Rechnung ist in der ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand soweit geführt worden, daß zunächst das zusätzliche Potential, welches zu dem Ruhpotential als Folge der äußeren elektrischen Feldstärke hinzutritt, um ein Ion der Sorte i gewonnen werden konnte; aus diesem Potential ergab sich leicht die auf irgend ein Ion wirkende Kraft. Letztere gestattet es, die Dispersion der Ionenbeweglichkeit einerseits und den Dielektrizitätskonstantenüberschuß anderseits auf jedes Ion bezogen zu berechnen. Die Anwendungen der allgemeinen Ergebnisse auf eine Reihe von Beispielen (Frequenzabhängigkeit der Beweglichkeiten in dem Falle, wo drei verschiedene Sorten von Ionen in der Lösung vorhanden sind usw.) sollen in weiteren Notizen folgen[2]). Diese detaillierte Diskussion ist außerordentlich mühsam und erfordert beträchtliche Zeit. Daher wollen wir zunächst, bevor wir die strenge Lösung für die Frequenzabhängigkeit im Falle dreier Ionen näher untersuchen und versuchen werden, noch allgemeinere Fälle einer Diskussion zu unterziehen, in der vorstehenden Notiz die Näherungsrechnungen von Bennewitz, Wagner und Küchler[1]) für das Dreiionenproblem auf den nichtstationären Fall ausdehnen. Von letzteren Forschern wurde zur Vereinfachung der Rechnungen zunächst angenommen, daß sich nur ein geringer Prozentsatz von Ionen einer Sorte (3) in einem aus Ionen der Sorte (1) und (2) bestehenden Grundelektrolyten befindet. Die Verallgemeinerung dieser Rechnungen auf den Fall eines auf die Ionen einwirkenden Wechselfeldes ist, obwohl sie nicht unbeträchtlich komplizierter ist, ebenfalls möglich. Das Ergebnis dieser Rechnungen stimmt, wie in der vorstehenden Notiz gezeigt werden wird, qualitativ mit dem experimentellen Befund von Spaght[2]) überein und läßt eine Interpretation der dort wiedergegebenen Dispersionskurven zu.

2. Die allgemeinen Differentialgleichungen des Problems der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten von Mischungen starker Elektrolyte im Falle des Dreiionenproblems.

Unter Heranziehung der Kinematik und Dynamik der Ionenbewegung in elektrolytischen Lösungen gelangt man leicht zu den allgemeinen[3]) Grundgleichungen für die Ionenverteilungsfunktionen F_{ij}. Im Falle von drei Ionensorten (1), (2) und (3) entstehen zunächst neun Gleichungen für die Verteilungsfunktionen F_{11}, F_{22}, F_{33}, F_{12}, F_{21}, F_{13}, F_{31}, F_{23}, F_{32}. Wir wollen nun annehmen, daß die äußere elektrische Feldstärke X sehr klein sei und periodische Schwingungen mit der Kreisfrequenz ω ausführe. Die Verteilungsfunktionen ohne Einwirkung des elektrischen Feldes[4]) nennen wir F^0_{ij}.

Es gelten dann die Beziehungen F. E. Gleichung (458) und (459). Dabei ist g_{ij} klein gegenüber F^0_{ij}; diese Annahme ist innerhalb des Gültigkeitsbereiches des Ohmschen Gesetzes also für kleine Feldstärken E richtig, d. h. so lange wir es noch mit keinem Wieneffekt zu tun haben[5]). Die Abweichungen g_{ij} der Verteilungsfunktionen

1) H. Falkenhagen und W. Fischer, Physik. Zeitschr. **33**, 941, 1932. Nahezu gleichzeitig erschien eine Arbeit von L. Onsager und R. M. Fuoss, Journ. Phys. Chem. **36**, 2689, 1932, in der auf ganz anderem Wege mit Hilfe der Matrizentheorie das theoretische Grenzgesetz der Leitfähigkeit von Mischungen allerdings nur für den Spezialfall des stationären Feldes abgeleitet wurde. Sie gewannen ihre Resultate in geschlossener Form nur durch Lösung einer gewissen Säkulargleichung. Verfasser entwickelten die Lösung des nichtstationären Falles mit Hilfe einfacherer Methoden. Der eine von uns (Fischer) wird unter anderem in seiner Dissertation im einzelnen den Zusammenhang mit den Onsager-Fuossschen Überlegungen des näheren beleuchten und untersuchen, auf Grund welcher Eigenschaften der Onsager-Fuossschen Matrizen die einfachere Lösung der Verfasser möglich wurde.

2) Es sei betont, daß exakte Messungen der Leitfähigkeit von Mischungen auch im stationären Fall bis heute wohl kaum existieren. Im Zusammenhang mit der Theorie wären solche Präzisionsmessungen besonders erwünscht, die vor allen Kohlrausch, Kraus, MacInnes sowie Sir Harold Hartley und ihre Mitarbeiter an einfachen Elektrolyten in so vorbildlicher Weise ausgeführt haben.

1) K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler, Physik. Zeitschr. **30**, 623, 1929.

2) M. E. Spaght, Physik. Zeitschr. **33**, 354, 1932.

3) Siehe P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 401 ff., 1928, Gleichung (19) oder auch H. Falkenhagen, Elektrolyte. S. Hirzel, Leipzig 1932 (in folgendem mit F. E. abgekürzt), Gleichung (411).

4) Vgl. F. E. Gleichung (460), welche den Ausdruck für F^0_{ij} wiedergibt.

5) Näheres s. F. E. S. 183 und 229 ff.

werden ebenfalls harmonische Schwingungen mit der Kreisfrequenz ω ausführen. Wir setzen daher an

$$g_{ij} = G_{ij} e^{i\omega t}. \tag{1}$$

Unter Einführung dieser Beziehungen (1) und der Gleichungen F. E. (458) und (459) in die allgemeinen Grundgleichungen[1]) und unter Heranziehung der im Prinzip schon von Onsager benutzten Relationen[2])

$$G_{ii} = 0 \qquad G_{ij} = -G_{ji} \tag{2}$$

entstehen die drei grundlegenden Differentialgleichungen des Dreiionenproblems für G_{12}, G_{13} und G_{23}, von deren Wiedergabe wir der Kürze halber absehen wollen.

Wir wollen uns jetzt das Problem insofern vereinfachen, als wir annehmen wollen, daß ein Gemisch von zwei Ionensorten gegeben sei, dem eine dritte Ionensorte (3) in geringer Menge zugesetzt ist; dann ergeben sich für G_{12} und G_{21} und für die zusätzlichen Potentiale Ψ_1' bzw. Ψ_2' um das Ion (1) bzw. (2) die schon früher entwickelten Lösungen[3]).

Wir benötigen für später noch den aus F. E. Gleichung (480) folgenden Ausdruck

$$\Delta\Psi_1' = \Delta\Psi_2' = \frac{q\Omega\varkappa^2}{\varkappa^2 - K^2}\left[\frac{d}{dr}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) - \frac{d}{dr}\left(\frac{e^{-Kr}}{r}\right)\right]\cos\vartheta\, e^{i\omega t}. \tag{3}$$

Zur Bestimmung von $G_{13} = -G_{31}$ und $G_{23} = -G_{32}$ ergeben sich dann folgende Differentialgleichungen:

$$kT\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_3}\right)\Delta G_{13} - i\omega G_{13} - \frac{4\pi}{D_0}\left[\frac{n_1 e_1}{\varrho_1}(e_1 G_{13} + e_2 G_{23}) + \frac{n_3 e_3}{\varrho_3}(e_2 G_{12} + e_3 G_{13})\right] = -\left(\frac{e_1}{\varrho_1} - \frac{e_3}{\varrho_3}\right) E\frac{\partial F_{13}^0}{\partial x}, \tag{4}$$

$$kT\left(\frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3}\right)\Delta G_{23} - i\omega G_{23} - \frac{4\pi}{D_0}\left[\frac{n_2 e_2}{\varrho_2}(e_1 G_{13} + e_2 G_{23}) + \frac{n_3 e_3}{\varrho_3}(e_1 G_{21} + e_3 G_{23})\right] = -\left(\frac{e_2}{\varrho_2} - \frac{e_3}{\varrho_3}\right) E\frac{\partial F_{23}^0}{\partial x}. \tag{5}$$

Anknüpfend an diese Gleichungen (4) und (5) wollen wir jetzt das zusätzliche Potential um das Ion (3) berechnen.

3. Bestimmung der zusätzlichen Potentialverteilung um das Ion (3).

Nach der Poissonschen Differentialgleichung[4]) gilt für das zusätzliche Potential Ψ_i' um ein Ion der Sorte i

$$n_i \Delta\Psi_i' = -\frac{4\pi}{D_0}\sum_j e_j G_{ij} e^{i\omega t}. \tag{6}$$

Wenden wir diese Gleichung (6) auf die drei Ionen an, so entstehen die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} n_1\Delta\Psi_1' &= -\frac{4\pi}{D_0} e^{i\omega t}(e_2 G_{12} + e_3 G_{13}), \\ n_2\Delta\Psi_2' &= -\frac{4\pi}{D_0} e^{i\omega t}(e_1 G_{21} + e_3 G_{23}), \\ n_3\Delta\Psi_3' &= -\frac{4\pi}{D_0} e^{i\omega t}(e_1 G_{31} + e_2 G_{32}) \\ &= \frac{4\pi}{D_0} e^{i\omega t}(e_1 G_{13} + e_2 G_{23}). \end{aligned}\right| \tag{6'}$$

Weiter ist wegen der Neutralitätsbedingung

$$n_1 e_1 + n_2 e_2 = 0;$$

hieraus folgt mit Rücksicht auf Gleichung (460) F. E.

$$\frac{\partial F_{13}^0}{\partial x} = -\frac{n_1 e_1 n_3 e_3}{D_0 kT}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) = \frac{n_2 e_2 n_3 e_3}{D_0 kT}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) = -\frac{\partial F_{23}^0}{\partial x} \tag{7}$$

Unter Benutzung von (6') und (7) gehen die Gleichungen (4) und (5) über in

$$\Delta G_{13} - G_{13} w_{13}\left(i\omega + \frac{4\pi}{D_0}\frac{n_1 e_1^2}{\varrho_1}\right) - G_{23} w_{13}\frac{4\pi}{D_0}\frac{n_1 e_1}{\varrho_1} e_2 = w_{13}\left[-\frac{n_3 e_3}{\varrho_3} n_1 \Delta\Psi_1' e^{-i\omega t} - \left(\frac{e_1}{\varrho_1} - \frac{e_3}{\varrho_3}\right) E\frac{\partial F_{13}^0}{\partial x}\right], \tag{8}$$

$$\Delta G_{23} - G_{23} w_{23}\left(i\omega + \frac{4\pi}{D_0}\frac{n_2 e_2^2}{\varrho_2}\right) - G_{13} w_{23}\frac{4\pi}{D_0}\frac{n_2 e_2}{\varrho_2} e_1 = w_{23}\left[-\frac{n_3 e_3}{\varrho_3} n_2 \Delta\Psi_1' e^{-i\omega t} + \left(\frac{e_2}{\varrho_2} - \frac{e_3}{\varrho_3}\right) E\frac{\partial F_{13}^0}{\partial x}\right]. \tag{9}$$

Dabei sind die Abkürzungen eingeführt

$$\frac{1}{w_{13}} = kT\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_3}\right); \quad \frac{1}{w_{23}} = kT\left(\frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3}\right). \tag{10}$$

1) F. E., Gleichung (411).
2) Vgl. F. E. Gleichung (464).
3) Vgl. F. E. Die Gleichungen (464), (473), (477) und (480).
4) Vgl. F. E. S. 170 ff.

Diese Gleichungen (8), (9) lassen sich unter Einführung der Werte (3) und (7) auf die Form bringen

$$\Delta\Delta G_{13} - a\Delta G_{13} + bG_{13} = -A\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) - B\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-Kr}}{r}\right). \tag{11}$$

$$\Delta\Delta G_{23} - a\Delta G_{23} + bG_{23} = -C\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) - D\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-Kr}}{r}\right). \tag{12}$$

Die a, b, A, B, C, D sind hierin ganz bestimmte Konstante. Wir geben hier zunächst nur die Konstanten a und b an, da die A, B, C, D später direkt nicht benötigt werden[1]). Es gilt

$$a = \varkappa^2\varrho_3\left|\frac{\pi_1}{\varrho_1+\varrho_3}(1+i\omega\Theta_1) + \frac{\pi_2}{\varrho_2+\varrho_3}(1+i\omega\Theta_2)\right|, \tag{13}$$

$$b = \frac{\varkappa^4\varrho_3^2\pi_1\pi_2}{(\varrho_1+\varrho_3)(\varrho_2+\varrho_3)}\left|-\omega^2\Theta_1\Theta_2 + i\omega(\Theta_1+\Theta_2)\right|. \tag{14}$$

wobei zur Abkürzung folgende Größen eingeführt sind

$$\left.\begin{aligned}\varkappa^2\pi_1 &= \varkappa^2\frac{e_1}{e_1-e_2} = \frac{4\pi}{D_0kT}n_1e_1^2,\\ \varkappa^2\pi_2 &= \varkappa^2\frac{e_2}{e_2-e_1} = \frac{4\pi}{D_0kT}n_2e_2^2,\end{aligned}\right| \tag{15}$$

$$\Theta_1 = \frac{\varrho_1}{kT\varkappa^2\pi_1}; \qquad \Theta_2 = \frac{\varrho_2}{kT\varkappa^2\pi_2}. \tag{16}$$

Die aus der Theorie einfacher Elektrolyte bekannte Relaxationszeit[2]) der Ionenwolke Θ ist mit Θ_1 und Θ_2 verknüpft vermöge

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\Theta_1} + \frac{1}{\Theta_2} = kTq\varkappa^2\frac{\varrho_1+\varrho_2}{\varrho_1\varrho_2}. \tag{17}$$

Θ_1 und Θ_2 sind von derselben Größenordnung wie die Relaxationszeit Θ. Weiter gilt nach (15)

$$\pi_1 + \pi_2 = 1. \tag{15'}$$

Aus den Gleichungen (11) und (12) sind jetzt die G_{13} und G_{23} zu berechnen. Setzt man die rechten Seiten von (11) und (12) Null, so besitzen die dann entstehenden homogenen Gleichungen die Lösungen:

$$\left.\begin{aligned}G_{13} &= m_1\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_1 r}}{r}\right) + m_2\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_2 r}}{r}\right),\\ G_{23} &= m_3\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_1 r}}{r}\right) + m_4\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_2 r}}{r}\right),\end{aligned}\right| \tag{18}$$

wobei α_1 und α_2 bestimmt sind gemäß

$$\left.\begin{aligned}\alpha_1 &= +\sqrt{a/2 - \sqrt{(a/2)^2 - b}};\\ \alpha_2 &= +\sqrt{a/2 + \sqrt{(a/2)^2 - b}}.\end{aligned}\right| \tag{19}$$

Die $m_1 \ldots m_4$ sind willkürliche Integrationskonstante. Weitere Lösungen fallen wegen der Bedingung aus, daß G_{13} und G_{23} für sehr große r nicht gegen ∞ streben dürfen, wie man leicht im einzelnen zeigen kann. Einander gleiche Werte von α kommen nicht vor. Superponiert man über (18) noch eine Lösung der inhomogenen Gleichungen (11) bzw. (12), so heißt die allgemeine Lösung somit

$$G_{13} = m_1\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_1 r}}{r}\right) + m_2\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_2 r}}{r}\right) - \frac{A}{\varkappa^4 - a\varkappa^2 + b}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) - \frac{B}{K^4 - aK^2 + b}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-Kr}}{r}\right), \tag{20}$$

$$G_{23} = m_3\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_1 r}}{r}\right) + m_4\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_2 r}}{r}\right) - \frac{C}{\varkappa^4 - a\varkappa^2 + b}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) - \frac{D}{K^4 - aK^2 + b}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-Kr}}{r}\right). \tag{21}$$

Löst man (8) nach G_{13} und (9) nach G_{23} auf und setzt in diese so gewonnenen Ausdrücke für G_{13} und G_{23} die Lösungen (20) und (21) ein, so resultieren zwischen den Konstanten $m_1 \ldots m_4$, A ... D, wenn man noch die Abkürzungen einführt,

$$\left.\begin{aligned}\varkappa^4 - a\varkappa^2 + b &= \varkappa^*,\\ K^4 - aK^2 + b &= K^*,\end{aligned}\right| \tag{22}$$

1) Vielmehr treten später nur die Größen $\frac{A}{\varkappa^*}$, $\frac{B}{K^*}$, $\frac{C}{\varkappa^*}$ und $\frac{D}{K^*}$ auf; vgl. S. 596.

2) Vgl. F. E. S. 184.

folgende Beziehungen:

$$m_3 \frac{\alpha_1^2 - \frac{\varrho_3}{\varrho_2+\varrho_3}\varkappa^2\pi_2(1+i\omega\Theta_2)}{\frac{\varrho_3}{\varrho_2+\varrho_3}\varkappa^2\pi_2\frac{c_1}{c_2}} = m_1, \quad (23')$$

$$m_4 \frac{\alpha_2^2 - \frac{\varrho_3}{\varrho_2+\varrho_3}\varkappa^2\pi_2(1+i\omega\Theta_2)}{\frac{\varrho_3}{\varrho_2+\varrho_3}\varkappa^2\pi_2\frac{c_1}{c_2}} = m_2, \quad (23'')$$

$$m_1 \frac{\alpha_1^2 - \frac{\varrho_3}{\varrho_1+\varrho_3}\varkappa^2\pi_1(1+i\omega\Theta_1)}{\frac{\varrho_3}{\varrho_1+\varrho_3}\varkappa^2\pi_1\frac{c_2}{c_1}} = m_3, \quad (23''')$$

$$m_2 \frac{\alpha_2^2 - \frac{\varrho_3}{\varrho_1+\varrho_3}\varkappa^2\pi_1(1+i\omega\Theta_1)}{\frac{\varrho_3}{\varrho_1+\varrho_3}\varkappa^2\pi_1\frac{c_2}{c_1}} = m_4. \quad (23'''')$$

$$\begin{aligned}
\frac{A}{\varkappa^*} &= \frac{E n_3 e_3}{4\pi k T}\frac{\varrho_2}{\varrho_3}\left[\frac{\varrho_3}{c_1}\left(\frac{c_2}{\varrho_2}-\frac{c_3}{\varrho_3}\right)-\frac{q\varkappa^2}{\varkappa^2-K^2}\right]+\frac{C}{\varkappa^*}\left[\frac{c_2}{c_1}\left(\frac{\varrho_2+\varrho_3}{\varrho_3\pi_2}-1\right)-\frac{c_2}{c_1}i\omega\Theta_2\right],\\
\frac{B}{K^*} &= \frac{E n_3 e_3}{4\pi k T}\frac{q\varkappa^2}{\varkappa^2-K^2}\frac{\varrho_2}{\varrho_3}+\frac{D}{K^*}\left[\frac{c_2}{c_1}\left(\frac{\varrho_2+\varrho_3}{\varrho_3\pi_2}\frac{\varkappa^2}{K^2}-1\right)-\frac{c_2}{c_1}i\omega\Theta_2\right],\\
\frac{C}{\varkappa^*} &= \frac{E n_3 e_3}{4\pi k T}\frac{\varrho_1}{\varrho_3}\left[\frac{\varrho_3}{c_2}\left(\frac{c_1}{\varrho_1}-\frac{c_3}{\varrho_3}\right)-\frac{q\varkappa^2}{\varkappa^2-K^2}\right]+\frac{A}{\varkappa^*}\left[\frac{c_1}{c_2}\left(\frac{\varrho_1+\varrho_3}{\varrho_3\pi_1}-1\right)-\frac{c_1}{c_2}i\omega\Theta_1\right],\\
\frac{D}{K^*} &= \frac{E n_3 e_3}{4\pi k T}\frac{q\varkappa^2}{\varkappa^2-K^2}\frac{\varrho_1}{\varrho_3}+\frac{B}{K^*}\left[\frac{c_1}{c_2}\left(\frac{\varrho_1+\varrho_3}{\varrho_3\pi_1}\frac{\varkappa^2}{K^2}-1\right)-\frac{c_1}{c_2}i\omega\Theta_1\right].
\end{aligned} \quad (24)$$

Die Beziehungen (23′) und (23‴) bzw. (23″) und (23⁗) ergeben die Bestimmungsgleichung (19) für α_1 bzw. α_2. Damit aber G_{13} und G_{23} für $r \to 0$ endlich bleiben, muß gelten

$$m_1 + m_2 - \frac{A}{\varkappa^*} - \frac{B}{K^*} = 0, \qquad m_3 + m_4 - \frac{C}{\varkappa^*} - \frac{D}{K^*} = 0. \quad (25)$$

Kürzt man weiter ab

$$\mu_1 = \frac{\alpha_1^2 - \frac{\varrho_3}{\varrho_1+\varrho_3}\varkappa^2\pi_1(1+i\omega\Theta_1)}{\frac{\varrho_3}{\varrho_1+\varrho_3}\varkappa^2\pi_1\frac{c_2}{c_1}}, \qquad \mu_2 = \frac{\alpha_2^2 - \frac{\varrho_3}{\varrho_1+\varrho_3}\varkappa^2\pi_1(1+i\omega\Theta_1)}{\frac{\varrho_3}{\varrho_1+\varrho_3}\varkappa^2\pi_1\frac{c_2}{c_1}}, \quad (26)$$

so folgt aus den obigen Bedingungsgleichungen (25) und den Beziehungen (23′) bis (23⁗)

$$m_2 = \frac{\mu_1 A - C}{\varkappa^*(\mu_1-\mu_2)} + \frac{\mu_1 B - D}{K^*(\mu_1-\mu_2)}, \qquad m_1 = \frac{\mu_2 A - C}{\varkappa^*(\mu_2-\mu_1)} + \frac{\mu_2 B - D}{K^*(\mu_2-\mu_1)}. \quad (27)$$

Die Lösungen (20) und (21) für G_{13} und G_{23} werden jetzt gemäß der dritten Gleichung von (6′) zusammengesetzt, so daß sich für das Zusatzpotential Ψ_3' um das Ion (3) eine Differentialgleichung ergibt, deren Lösung lautet

$$\begin{aligned}
\Psi_3' = \frac{4\pi}{D_0 n_3}\Bigg| &\frac{m_1(e_1+e_2\mu_1)}{\alpha_1^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_1 r}}{r}\right)+\frac{m_2(e_1+e_2\mu_2)}{\alpha_2^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_2 r}}{r}\right)\\
&-\frac{1}{\varkappa^2\varkappa^*}(Ae_1+Ce_2)\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right)-\frac{1}{K^2K^*}(Be_1+De_2)\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-Kr}}{r}\right)-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{F}{r}\right)\Bigg| e^{i\omega t}.
\end{aligned} \quad (28)$$

Da auch Ψ_3' an der Stelle r = 0 endlich bleiben soll, ergibt sich als weitere Bedingung

$$\frac{m_1(e_1+e_2\mu_1)}{\alpha_1^2}+\frac{m_2(e_1+e_2\mu_2)}{\alpha_2^2}-\frac{Ae_1+Ce_2}{\varkappa^2\varkappa^*}-\frac{Be_1+De_2}{K^2K^*}-F=0. \quad (29)$$

Aus dieser Gleichung (29) folgt F und damit nach (28) der Ausdruck für das zusätzliche Potential um das Ion (3). Entwickelt man Ψ_3' in eine Reihe nach wachsenden r und beschränkt man sich auf sehr kleine Werte von r, d. h. auf die Nähe des Zentralions, so wird, wenn man mit dem letzten Glied in $r\cos\vartheta = x$ abbricht

$$(\Psi_3') = -x\frac{4\pi}{D_0 n_3}\left|\frac{\alpha_1}{3} m_1(e_1+\mu_1 e_2) + \frac{\alpha_2}{3} m_2(e_1+\mu_2 e_2) - \frac{\varkappa}{3\varkappa^*}(A e_1 + C e_2) - \frac{K}{3K^*}(B e_1 + D e_2)\right| . \tag{30}$$

4. Die Relaxationskraft auf das Ion (3).

Aus dem Ausdruck für die zusätzliche Potentialverteilung (Ψ_3') in der Nähe des Ions (3) ergibt sich die zusätzliche Feldstärke an der Stelle des Ions (3) zu

$$(X_3')_0 = \frac{4\pi}{D_0 n_3}\left|\frac{\alpha_1}{3} m_1(e_1+\mu_1 e_2) + \frac{\alpha_2}{3} m_2(e_1+\mu_2 e_2) - \frac{\varkappa}{3\varkappa^*}(A e_1 + C e_2) - \frac{K}{3K^*}(B e_1 + D e_2)\right| e^{i\omega t} . \tag{31}$$

Man sieht, daß die zusätzliche Kraft, welche das schwingende Ion (3) erfährt, $e_3(X_3')_0$, komplex ist; das bedeutet aber: das periodisch hin und her bewegte Ion (3) besitzt eine Geschwindigkeit, die nicht mehr der in demselben Zeitpunkt vorhandenen Relaxationskraft entspricht; zwischen der erzeugten Geschwindigkeit und der Feldstärke besteht eine Phasendifferenz. Mit anderen Worten: Ein Wechselfeld ruft zwei Stromkomponenten hervor, von denen die eine mit der Feldstärke, die andere mit dem zeitlichen Differentialquotienten der Feldstärke, d. h. dem Maxwellschen Verschiebungsstrom in Phase ist. Formal mißt man die Größe des letzteren durch die Größe der Dielektrizitätskonstanten. Neben der Frequenzabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit tritt also eine Veränderung der Dielektrizitätskonstanten gegenüber der des reinen Lösungsmittels in Erscheinung, die ihrerseits ebenfalls Dispersion zeigt. Im allgemeinen tritt ein Zuwachs der Dielektrizitätskonstanten auf[1]). Mit Hilfe des Ausdrucks (31) für die elektrische Feldstärke ist es nun möglich, durch Trennung des reellen und imaginären Teils die Beweglichkeit des Ions (3) und den Dielektrizitätskonstantenüberschuß, soweit er sich auf dieses Ion (3) bezieht, zu berechnen. Die allgemeine ausführliche Diskussion dieser Dispersionserscheinung ist ziemlich mühsam, wenngleich prinzipiell nicht schwierig und soll an anderer Stelle veröffentlicht werden[2]). Hier wollen wir nur auf einige spezielle Anwendungen eingehen, die auch mit den von Spaght[3]) auf experimentellem Wege gefundenen Dispersionskurven im Zusammenhang stehen und eine theoretische Deutung des experimentellen Befundes zulassen.

5. Berechnung der Relaxationskraft, der Beweglichkeit und der Dielektrizitätskonstantenänderung bezüglich des Ions (3) in einer *KCl*-Lösung.

Der besseren Übersicht halber vereinfachen wir uns jetzt die Diskussion. Wir berechnen zunächst die Relaxationskraft auf das Ion (3) in einem binären Grundelektrolyten mit Ionen gleicher Beweglichkeit, also z. B. einer *KCl*-Lösung; in diesem Falle gilt also

$$e_1 = -e_2 = e, \qquad \varrho_1 = \varrho_2 = \varrho, \qquad \varkappa_1 = \varkappa_2 = \frac{1}{2}\varkappa, \qquad \Theta_1 = \Theta_2 = 2\Theta . \tag{32}$$

Damit vereinfachen sich die Ausdrücke (19), (24), (27) und (31) erheblich, und es entsteht für die zusätzliche Feldstärke:

$$(X_3')_0 = e^{i\omega t}\frac{E c_3^2}{D_0 kT}\frac{\varkappa}{3}\frac{1+i\omega\Theta\frac{\varrho_3}{\varrho}}{\left(1+\omega\Theta\frac{\varrho_3}{\varrho}\right)^2}\left(\sqrt{\frac{\varrho_3}{\varrho+\varrho_3}}\sqrt{1+i\omega\Theta}-1\right). \tag{33}$$

Der reelle Teil der Feldstärke wird damit nach (33)

$$\text{reeller Teil von } (X_3')_0 = \frac{E c_3^2}{D_0 kT}\frac{\varkappa}{3} e^{i\omega t}(\chi_\omega)_{\text{reell}} , \tag{34}$$

1) Möglicherweise tritt unter gewissen Bedingungen hier auch eine Abnahme auf, ähnlich wie Bennewitz, Wagner und Küchler im stationären Falle eine Zunahme der Beweglichkeit finden. Der eine von uns (Fischer) wird in seiner Dissertation ausführlich hierauf eingehen.

2) Vgl. die demnächst erscheinende Dissertation des einen von uns (Fischer).

3) Spaght, l. c.

wobei $(\chi_\omega)_{\text{reell}}$ bestimmt ist gemäß

$$(\chi_\omega)_{\text{reell}} = \frac{1}{1+\left(\omega\Theta\frac{\varrho_3}{\varrho}\right)^2}\left[-1+\sqrt{\frac{\varrho_3}{2(\varrho+\varrho_3)}}\sqrt{\sqrt{1+\omega^2\Theta^2}+1}\right. \left. -\omega\Theta\frac{\varrho_3}{\varrho}\sqrt{\frac{\varrho_3}{2(\varrho+\varrho_3)}}\sqrt{\sqrt{1+\omega^2\Theta^2}-1}\right]. \tag{35}$$

Wie die Relaxationskraft mit wachsender Frequenz abnimmt, erkennt man aus Fig. 1. In dieser Fig. 1 ist $(\chi_\omega)_{\text{reell}}$ in Abhängigkeit von $\log\left(\frac{\omega}{\gamma'}\right)^2$ dargestellt. $(\chi_\omega)_{\text{reell}}$ bestimmt die Feldstärke an der Stelle des Ions (3) für den Fall der H^+, K^+, Cl', Ca^{++}, La^{+++} und $F_e(CN)_6^{''''}$ Ionen. Mit wachsender Konzentration wird die Relaxationszeit Θ gemäß F. E. (535′) verringert. Die Dispersionskurve für $(\chi_\omega)_{\text{reell}}$ verschiebt sich damit nach höheren Frequenzen, d. h. in Richtung des Pfeiles der Fig. 1. Entsprechend nimmt die Relaxationszeit Θ mit wachsender Temperatur oder abnehmender Dielektrizitätskonstante ab,

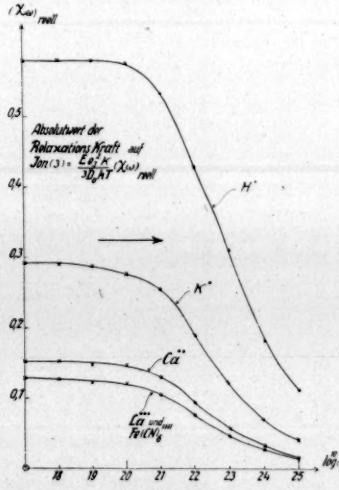

Fig. 1.

was ebenfalls eine Verschiebung der Dispersionskurven in Richtung des Pfeiles der Fig. 1 bedingt. Setzt man in dem von Debye und Falkenhagen[1]) gegebenen Ausdruck für die Relaxationskraft $\varrho_1 = \varrho_2 = \varrho$ und in dem hier abgeleiteten Ausdruck (34) speziell $\varrho_3 = \varrho_1 = \varrho_2 = \varrho$, so stimmen beide Ausdrücke genau miteinander überein, wie es ja auch sein muß.

Wir kommen jetzt zur Berechnung der Beweglichkeit des Ions (3) und der Dielektrizitätskonstantenänderung. Die elektrische Kraft des Feldes e_3E, die Stokessche Reibungskraft $\varrho_3 v_3$, die Relaxationskraft $(X_3')_0$ und die elektrophoretische Kraft[2]) $-e_3\frac{E\varkappa\varrho_3}{6\pi\eta}$ müssen einander das Gleichgewicht halten[3]).

Hieraus ergibt sich sofort der Beitrag zur spezifischen Leitfähigkeit λ_3, soweit er sich auf das Ion (3) bezieht, zu

$$\lambda_3 = \frac{n_3e_3^2}{\varrho_3} + \frac{n_3\varkappa}{3D_0kT}\frac{e_3^4}{\varrho_3}(\chi_\omega)_{\text{reell}} - \frac{e_3^2\varkappa n_3}{6\pi\eta} \tag{36}$$

Hierin ist $(\chi_\omega)_{\text{reell}}$ nach (35) bestimmt, hängt also in komplizierter Weise von $\omega\Theta$, ϱ_3 und ϱ ab. Setzen wir zur Abkürzung

$$\lambda_{3\infty} = \frac{n_3e_3^2}{\varrho_3}, \tag{37}$$

so geht (36) über in

$$\lambda_3 = \lambda_{3\infty} - \lambda_{3\,\text{I}} - \lambda_{3\,\text{II}}, \tag{38}$$

worin die Leitfähigkeitsänderung zufolge der Relaxationskraft

$$-\lambda_{3\,\text{I}} = \lambda_{3\infty}\frac{\varkappa e_3^2}{3D_0kT}(\chi_\omega)_{\text{reell}} \tag{39}$$

und die Leitfähigkeitsverminderung zufolge der elektrophoretischen Kraft

$$-\lambda_{3\,\text{II}} = -\frac{e_3^2\varkappa n_3}{6\pi\eta} \tag{40}$$

gesetzt sind. Führen wir (in praktischen Einheiten $\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^2$ gemessen) die Ionenäquivalentleitfähigkeit[4]) l_3 vermöge der Definition

$$l_3 = \frac{1000\,\lambda_3}{9\cdot 10^{11}\gamma_3^*} \tag{41}$$

ein, worin γ_3^* die Äquivalentkonzentration des Ions (3) bedeutet, so wird

$$l_3 = l_{3\infty} + l_{3\infty}\frac{\varkappa e_3^2}{3D_0kT}(\chi_\omega)_{\text{reell}} - \frac{e_3^2\varkappa n_3}{6\pi\eta}\frac{1000}{\gamma_3^*}\frac{1}{9\cdot 10^{11}}, \tag{42}$$

1) Siehe P. Debye und H. Falkenhagen, Phys. Zeitschr. **29**, 401, 1928 oder F.E. S. 187, Gleichung (491).

2) Vgl. F. E. Gleichung (457).

3) η bedeutet den Koeffizienten der inneren Reibung des Lösungsmittels.

4) Schlechthin als Beweglichkeit bezeichnet.

$l_{3\infty}$ ist hierin die Ionenäquivalentleitfähigkeit des Ions (3) bei unendlicher Verdünnung. Die hier entwickelten Formeln (38) bis (42) gehen natürlich für $\omega \to 0$ in die von Bennewitz, Wagner und Küchler[1]) abgeleiteten Formeln des stationären Falles über.

Für die Dielektrizitätskonstantenänderung $D' - D_0$ ergibt sich entsprechend

$$D' - D_0 = \frac{4\pi}{\omega} \frac{n_3 \varkappa}{3 D_0 k T} \frac{e_3^4}{\varrho_3} (\chi)_{\text{imag.}}, \qquad (43)$$

wobei $(\chi)_{\text{imag.}}$ gegeben ist vermöge

$$(\chi)_{\text{imag.}} = \frac{1}{1 + \left(\omega\Theta \frac{\varrho_3}{\varrho}\right)^2} \left| -\omega\Theta \frac{\varrho_3}{\varrho} + \omega\Theta \frac{\varrho_3}{\varrho} \sqrt{\frac{\varrho_3}{2(\varrho+\varrho_3)}} \sqrt{\sqrt{1+\omega^2\Theta^2}+1} \right| + \sqrt{\frac{\varrho_3}{2(\varrho+\varrho_3)}} \sqrt{\sqrt{1+\omega^2\Theta^2}-1} \Bigg| . \qquad (44)$$

Wir wollen jetzt die entwickelten allgemeinen Formeln einer speziellen Diskussion unterziehen.

6. Diskussion und Vergleich mit den Spaghtschen Messungen.

In der Fig. 1 der Spaghtschen[2]) Arbeit wird das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen an Mischungen in der folgenden Weise dargestellt: Es wurde eine Mischung von zwei Elektrolytlösungen hergestellt, von denen jede für sich gemessen die gleiche Niederfrequenzleitfähigkeit besitzt. Bei einer Wellenlänge von 16 m wurde mit Hilfe eines besonderen Vergleichsverfahrens festgestellt, wie groß die Abweichung der Leitfähigkeit des Gemisches $\Delta\lambda_\omega$ ist bezogen auf die Niederfrequenzleitfähigkeit λ_0 des Gemisches. Beispielsweise besteht eine solche Mischung aus einer Lösung KCl und einer Lösung $Ca_2Fe(CN)_6$. Da die KCl-Lösung eine verschwindend geringe Frequenzabhängigkeit besitzt, muß man erwarten, daß die an dieser Mischung gemessene Abweichung $\Delta\lambda_\omega$ einzig und allein von dem Anteil $Ca_2Fe(CN)_6$ in der Mischung herrührt. Da es aber nur von Interesse ist, zu erfahren, wie sich bei der gegebenen Frequenz die Leitfähigkeit des $Ca_2Fe(CN)_6$-Anteils gegenüber der bei Niederfrequenz verändert hat, sind die Abweichungen $\Delta\lambda_\omega$ nicht auf die Niederfrequenzleitfähigkeit der Mischung bezogen, sondern auf diejenige Niederfrequenzleitfähigkeit, die das $Ca_2Fe(CN)_6$ haben würde, wenn es für sich allein in der Lösung wäre, also auf die halbe Niederfrequenzleitfähigkeit des Gemisches.

Um die Ergebnisse der Rechnungen mit den Meßergebnissen vergleichen zu können, sind folgende Überlegungen notwendig. Voraussetzung der entwickelten Rechnungen ist, daß sich in dem Grundelektrolyten beispielsweise in KCl nur so geringe Mengen der Ionen (3) befinden, daß die Bedingung $n_1 e_1 + n_2 e_2 = 0$ nahezu erfüllt ist. Es würde daher nicht erlaubt sein, die Rechenergebnisse auf die von Spaght ermittelten Abweichungen an Mischungen von Komponenten gleicher Niederfrequenzleitfähigkeit anzuwenden. Die spezifische Leitfähigkeit binärer Elektrolyte λ ergibt sich aus der Theorie[3]) zu:

$$\lambda = \sum' \frac{n_j e_j^2}{\varrho_j} + \frac{e_1 e_2}{3 D_0 k T} \sum' \frac{n_j e_j^2}{\varrho_j} \chi^*_{\text{reell}} - \sum' \frac{n_j e_j^2 \varkappa}{6\pi\eta}. \qquad (45)$$

Ein einzelnes Ion dieses Elektrolyten hat somit den Leitfähigkeitsanteil

$$\sigma_j = \frac{e_j^2}{\varrho_j} + \frac{e_1 e_2}{3 D_0 k T} \frac{e_j^2}{\varrho_j} \chi^*_{\text{reell}} - \frac{e_j^2 \varkappa}{6\pi\eta} \qquad (46)$$

und entsprechend gilt für den Leitfähigkeitsanteil eines einzelnen Ions (3) in einer KCl-Lösung nach (36)

$$\frac{\lambda_3}{n_3} = \frac{e_3^2}{\varrho_3} + \frac{\varkappa}{3 D_0 k T} \frac{e_3^4}{\varrho_3} (\chi_\omega)_{\text{reell}} - \frac{e_3^2 \varkappa}{6\pi\eta}, \qquad (47)$$

wobei für $(\chi_\omega)_{\text{reell}}$ der oben ausgerechnete Wert (35) einzusetzen ist.

Wir denken uns nun zwei Gefäße zur Messung der Leitfähigkeit, von denen das eine eine reine $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung enthält und das andere eine reine Lösung[4]) KCl. In dies letztere Gefäß werde ein einzelnes Molekül $Ca_2Fe(CN)_6$ gebracht und die Konzentration des Grundelektrolyten KCl so gewählt, daß der Betrag, den das $Ca_2Fe(CN)_6$-Molekül bei Niederfrequenz zur Stromleitung der KCl-Lösung liefert, gleich ist dem Betrag, den ein $Ca_2Fe(CN)_6$-Molekül bei Niederfrequenz in dem anderen Gefäß zur Stromleitung der reinen $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung beiträgt. Mit anderen Worten, man wählt die Konzentration der KCl-Lösung so, daß das Molekül $Ca_2Fe(CN)_6$ bei Niederfrequenz sowohl in der reinen KCl-, als auch in der

1) l. c.
2) l. c.
3) Vgl. F. E. S. 189. Die dort mit χ bezeichnete Größe entspricht in unserer Bezeichnungsweise χ^*.
4) Auch HCl gemischt mit $Ca_2Fe(CN)_6$ ergibt einen Effekt, der mit den Messungen in qualitativer Übereinstimmung steht, worauf demnächst an anderer Stelle eingegangen werden wird. Es läßt sich natürlich allgemein jedes beliebige Beispiel von Mischungen zweier Elektrolyte analog wie KCl und $Ca_2Fe(CN)_6$ im einzelnen diskutieren.

reinen $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung den gleichen Bedingungen unterworfen wird. Unterwirft man nun beide Meßgefäße einer Wechselspannung hoher Frequenz, so wird das Molekül $Ca_2Fe(CN)_6$ in der reinen $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung infolge der Verschiedenheit der interionischen Kräfte sich anders verhalten als das $Ca_2Fe(CN)_6$-Molekül in dem reinen KCl. Der Vergleich der auf diese Weise gewonnenen beiden Kurven liefert die unmittelbare Beziehung zum Experiment. Denn bei den Mischungen, die Spaght gemessen hat, setzt sich die Niederfrequenzleitfähigkeit in grober Annäherung additiv aus den Leitfähigkeitsanteilen der Mischungskomponenten zusammen. Die von Spaght gemessene Abweichung gibt somit in grober Annäherung die Abweichung von derjenigen Niederfrequenzleitfähigkeit wieder, die das reine $Ca_2Fe(CN)_6$ vor seiner Mischung mit KCl haben würde. Es muß somit bei den Spaghtschen Messungen vorausgesetzt werden, daß der Anteil an der Niederfrequenzleitfähigkeit, den das $Ca_2Fe(CN)_6$ zur Mischung liefert, gleich ist der Niederfrequenzleitfähigkeit, die reines $Ca_2Fe(CN)_6$ haben würde, wenn es allein in dem Elektrolyten vorhanden wäre. Diese Voraussetzung ist tatsächlich nicht vollkommen erfüllt, muß jedoch als gültig angenommen werden, da die Konzentration von $Ca_2Fe(CN)_6$ so stark ist, daß diese grobe Annahme im wesentlichen berechtigt ist.

Die Abweichung $\Delta\left(\frac{\lambda_3}{n_3}\right)$ wird nach den vorangegangenen Rechnungen für ein Ion (3) in KCl gegeben durch

$$\Delta\left(\frac{\lambda_3}{n_3}\right)\text{Proz.} = \frac{\dfrac{\varkappa}{3D_0kT}\dfrac{e_3^4}{\varrho_3}\Big[(\chi_{\omega=0})_{\text{reell}}\Big) - (\chi_{\omega=0})_{\text{reell}}\Big]}{\dfrac{e_3^2}{\varrho_3} + \dfrac{\varkappa}{3DkT}\dfrac{e_3^4}{\varrho_3}(\chi_{\omega=0})_{\text{reell}} - \dfrac{e_3^2\varkappa}{6\pi\eta}} \cdot 100, \tag{48}$$

wobei unter $\varkappa$ die reziproke Dicke der Ionenwolke in einer reinen KCl-Lösung und unter den anderen Größen die aus der Theorie der Leitfähigkeit bekannten Werte verstanden werden sollen. Legt man eine Temperatur von 25° und eine Dielektrizitätskonstante für Wasser von $D_0 = 78{,}8$ zugrunde, so ergeben sich zunächst für $\varkappa$ und die Reibungsgrößen ϱ die Werte:

$$\varkappa = 3{,}28 \times 10^7 \sqrt{\gamma}, \quad \varrho = \varrho_{Cl'} = \varrho_{K^+} = 2{,}05 \times 10^{-9},$$

$$\eta = 0{,}00895, \qquad \varrho_{Ca^{++}} = 5{,}2 \times 10^{-9},$$

$$\varrho_{Fe(CN)_6''''} = 6{,}43 \times 10^{-9}.$$

Tabelle I.

γ = Konzentration der KCl-Lösung.

$\sqrt{\gamma}$	$\Delta\frac{\lambda_3}{n_3}$ Proz. bei 16 m Wellenlänge für		
	K^+	Ca^{++}	$Fe(CN)_6''''$
0,005	0,123	0,256	0,654
0,01	0,185	0,374	1,290
0,02	0,260	0,57	2,05
0,03	0,282	0,622	2,34
0,04	0,255	0,585	2,18
0,05	0,215	0,470	1,93
0,06	0,180	0,356	1,68
0,07	0,158	0,262	1,34
0,08	0,131	0,207	1,14
0,09	0,112	0,156	0,915
0,10	0,096	0,116	0,793

Die aus der Theorie berechneten Abweichungen für das K^+-, Ca^{++}- bzw. $Fe(CN)_6''''$-Ion in der KCl-Lösung von verschiedenen Konzentrationen bei 16 m Wellenlänge, in Prozenten ausgedrückt, sind in nebenstehender Tabelle I zusammengestellt.

Anderseits ergeben sich für eine $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung die folgenden Werte für die prozentuale Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma_j$ Prozent eines Ca^{++}- bzw. $Fe(CN)_6''''$-Ions:

Tabelle II.

γ' = Konzentration der reinen $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung.

$\sqrt{\gamma'}$	$\Delta\sigma_j$ Proz. bei 16 m Wellenlänge für	
	Ca^{++}	$Fe(CN)_6''''$
0,005	2,78	2,62
0,01	3,86	3,84
0,015	4,38	4,90
0,02	4,23	4,20
0,03	3,03	3,10
0,04	2,29	2,37
0,05	1,96	2,06
0,06	1,71	1,89

Zum anschaulichen Vergleich der Ergebnisse ist es jetzt nur noch notwendig, diejenige Konzentration γ_{KCl} der KCl-Lösung anzugeben, bei der das gespaltene $Ca_2Fe(CN)_6$-Molekül denselben Beitrag zur Stromleitung liefert wie in einer $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung bestimmter Konzentration γ'. Es ist also zu setzen

$$\begin{aligned}\frac{2e_3^2}{\varrho_3} + \frac{e_4^2}{\varrho_4} + \frac{\varkappa}{3D_0kT}\left((\chi_{\omega=0})_{2\,\text{reell}}\frac{2e_3^4}{\varrho_3} + \frac{e_4^4}{\varrho_4}(\chi_{\omega=0})_{4\,\text{reell}}\right) - \frac{\varkappa}{6\pi\eta}(2e_3^2 + e_4^2) \\ = \frac{2e_3^2}{\varrho_3} + \frac{e_4^2}{\varrho_4} - \frac{\varkappa'}{6\pi\eta}(2e_3^2 + e_4^2) + \frac{\varkappa' e_3 e_4}{3D_0kT}\chi'_{\omega=0}\left(\frac{2e_3^2}{\varrho_3} + \frac{e_4^2}{\varrho_4}\right),\end{aligned} \tag{49}$$

wobei sich die gestrichenen Größen $\varkappa'$ und λ' auf die $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung beziehen sollen. Setzt

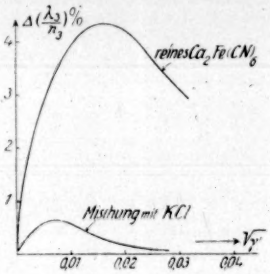

Fig. 2.

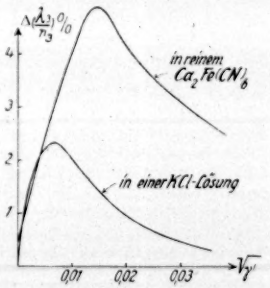

Fig. 3.

man die gegebenen Werte ein und löst nach γ_{KCl} auf, so ergibt sich

$$\sqrt{\gamma_{KCl}} = 4{,}37\sqrt{\gamma'}.$$

Trägt man nun die Abweichung $\Delta\frac{\lambda_3}{n_3}$ Proz. sowohl für $Ca^{\cdot\cdot}$ als auch für $Fe(CN)_6^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ in der Weise auf, daß man als Abszisse nicht die Konzentration γ_{KCl} der KCl-Lösung verwendet, sondern die jeweils entsprechende Konzentration $Ca_2Fe(CN)_6$, die die gleiche Niederfrequenzleitfähigkeit des Moleküls $Ca_2Fe(CN)_6$ hervorruft, so ergeben sich die in Fig. 2 und 3 dargestellten Kurven, die einen anschaulichen Vergleich des experimentell zu erwartenden Effektes in der reinen und in der gemischten Lösung erlauben.

In der folgenden Fig. 4 ist die prozentuale Leitfähigkeitsänderung der Molekel $Ca_2Fe(CN)_6$, bezogen auf deren Niederfrequenzleitfähigkeit dargestellt. Die Leitfähigkeitsänderung der Molekel ist dabei aus den Einzelergebnissen für die

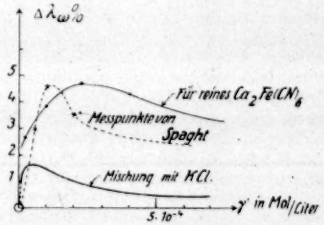

Fig. 4.

Ionen in Abhängigkeit von γ', auf folgende Weise ermittelt worden. Betragen die prozentualen Abweichungen für das $Ca^{\cdot\cdot}$-Ion bzw. $Fe(CN)_6^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion

$$\text{bzw.} \quad \begin{aligned} \Delta\frac{\lambda_3}{n_3}\ \text{Proz.} &= \frac{\lambda_3}{(\lambda_3)_{\omega=0}}\ 100 \\ \Delta\frac{\lambda_4}{n_4}\ \text{Proz.} &= \frac{\lambda_4}{(\lambda_4)_{\omega=0}}\ 100, \end{aligned} \qquad (50)$$

so ergibt sich für die prozentuale Leitfähigkeitsänderung einer $Ca_2Fe(CN)_6$-Molekel

$$\Delta\lambda_\omega\ \text{Proz.} = \frac{2\Delta\frac{\lambda_3}{n_3}\ \text{Proz.} + \Delta\frac{\lambda_4}{n_3}\ \text{Proz.}\cdot\frac{(\lambda_4)_{\omega=0}}{(\lambda_3)_{\omega=0}}}{2+\frac{(\lambda_4)_{\omega=0}}{(\lambda_3)_{\omega=0}}}, \qquad (51)$$

$(\lambda_3)_{\omega=0}$ bzw. $(\lambda_4)_{\omega=0}$ bedeuten die Niederfrequenzleitfähigkeiten der Ionen (3) bzw. (4). Wie man aus der Fig. 4 erkennt, ist das Maximum des gemessenen Effektes bei der Mischung gegenüber dem in der reinen $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung verschoben in qualitativer Übereinstimmung mit den Messungen von Spaght. Diese Verschiebung des Maximums veranschaulicht am deutlichsten, daß die Dispersion der Leitfähigkeit in der gemischten Lösung einen anderen Verlauf hat als in dem reinen Elektrolyten. Die von Spaght gemessene Abweichung $\Delta\lambda_\omega$ in einer reinen und einer gemischten Lösung zeigt, wie man aus Fig. 4 erkennt, eine Verschiebung des Maximums in der gleichen von der Theorie angegebenen Richtung, so daß wenigstens qualitativ die Übereinstimmung der Ergebnisse des Experiments mit denen der Rechnung als erwiesen gelten muß. Die im Anschluß an unsere allgemeine Theorie[1]) zu erfolgende quantitative Behandlung wird vermutlich

1) l. c.

eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund liefern. Wie der hier behandelte Effekt durch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, die Temperatur usw. beeinflußt wird, soll demnächst beleuchtet werden[1]).

Auch in experimenteller Hinsicht wären Untersuchungen in diesem Sinne sehr erwünscht. Weiter wäre es auch experimentell von Interesse, das Gesetz für die Beweglichkeit des Ions (3) aus Extrapolationen, etwa nach der neuen Methode von Mc Innes[2]) und seinen Mitarbeitern, zu überprüfen. Es sei nochmals betont, daß unser Grenzgesetz quantitativen Charakter besitzt.

Zusammenfassung.

Kürzlich ist die allgemeine Lösung für das Dispersionsproblem der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten von Mischungen von beliebig vielen starken Elektrolyten entwickelt worden. Die detaillierte Diskussion dieser allgemeinen Rechnung ist recht mühsam und benötigt längere Zeit. Um nun aber doch schon den experimentellen Befund von Spaght an Mischungen zweier Elektrolyte theoretisch zu deuten, wurde zunächst in Verallgemeinerung von Rechnungen von Bennewitz, Wagner und Küchler ein einfacherer Weg beschritten. Die von diesen Forschern nur für den stationären Fall entwickelten Näherungen führen nämlich für das nichtstationäre Dispersionsproblem zu einer einfachen Lösung, die eine qualitativ richtige Deutung der gefundenen Ergebnisse von Spaght liefert. Die entwickelte Näherungstheorie bezieht sich auf den Fall, wo einem Grundelektrolyten (1), (2) sehr wenig Ionen der Sorte (3) beigemischt werden; das quantitative Gesetz der Grenzbeweglichkeit des Ions (3) ist in Abhängigkeit von der Frequenz des Wechselfeldes, der Konzentration des Grundelektrolyten, der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels usw. berechnet worden. Setzt man jetzt noch relativ wenig Ionen der Sorte (4) dem Grundelektrolyten (1), (2) zu, so folgt auch die Grenzbeweglichkeit des Ions (4) und damit die Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten (3), (4) in der Grenze für sehr geringe Konzentrationen des letzteren. Diese Näherungstheorie gestattet bereits eine qualitativ richtige Deutung der Spaghtschen Dispersionskurven und trifft damit ein für Mischungen charakteristisches Phänomen. Mit Rücksicht auf die hier angenommenen Prämissen kann die Übereinstimmung mit dem Experiment nur eine qualitative sein. Es ist daher eine Aufgabe der Zukunft, die von den Verfassern gefundene strenge quantitative Lösung des Problems auf Mischungen und somit auch auf den quantitativen Vergleich mit dem experimentellen Befund von Spaght anzuwenden. Eine Reihe von experimentellen Untersuchungen wird vorgeschlagen, u. a. die unmittelbare Prüfung unseres Grenzgesetzes.

Physikalisches Institut der Universität Köln, Abteilung für Elektrolytforschung.

(Eingegangen 3. Juni 1933)

1) Näheres siehe in der demnächst erscheinenden Dissertation von Fischer.

2) Mac Innes and Shedlovsky, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**. 1429. 1932. Longsworth ibid. **54**. 2741. 1932; MacInnes, Shedlovsky and Longsworth ibid. **54**, 2758, 1932. — Es wäre sehr erwünscht, Präzisionsmessungen der Leitfähigkeit von Mischungen, die meines Wissens bisher kaum vorliegen, vorzunehmen.

Zur Tonbildung in Lippenpfeifen.

Von Josef Zahradníček.

Die Tonbildung in Lippenpfeifen erklärt die heutige Akustik nach der Strouhalschen[1]) Theorie der Schneidentöne, verbunden mit der Krügerschen[2]) Wirbeltheorie. Der Nachweis der Wirbelbildung in Lippenpfeifen wurde auf photographischem Wege von Z. Carrière[3]) gegeben.

Es sollen im folgenden einige Versuchsanordnungen angeführt werden, welche im Sinne der Wirbeltheorie beweisen, daß die periodische Bildung der Wirbel auf beiden Seiten der Lippe eine notwendige Bedingung für die Tonbildung in Lippenpfeifen ist. Die Luftströmung muß auf beiden Seiten der Lippe (Schneide) turbulent sein. Sobald die Wirbel auf der einen oder anderen Seite der Lippe, d. i. im inneren oder äußeren Pfeifenraume, gestört werden und die Strömung dorthin laminar vorgeht, entsteht kein Ton in der Pfeife.

Zum Beweise dieser Behauptungen werden in die Pfeife einige Holzplatten von den abgebildeten Formen hineingelegt und einerseits die Druckverteilung mittels des Schalldruckgleichrichters mit Fliegenflügel[4]) und die Geschwindigkeitsverteilung mittels der Rayleighschen Scheibe, anderseits die Tonentstehung mittels des Ohres studiert.

1) V. Strouhal, Wied. Ann. **5**, 216, 1878.

2) F. Krüger, Ann. d. Phys. **62**, 673, 1920; F. Krüger u. E. Marschner, ebenda **67**, 581, 1922.

3) Z. Carrière, Journ. de phys. et le radium **6**, 52, 1925, **7**, 7, 1926.

4) B. E. Eisenhour u. F. G. Tyzzer, Journ. of the Franklin Inst. **208**, 397, 1929; F. Ribbentrop, Zeitschr. f. techn. Phys. **13**, 396, 1932.

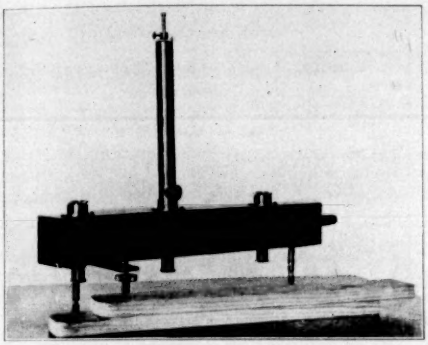

Fig. 1.

Was die Rayleighsche Scheibe betrifft, sei da auf eine Mitteilung des Verfassers hingewiesen[1]). Die Pfeife wurde mit drei Ansätzen versehen, in welche die Rayleighsche Scheibe eingesetzt werden konnte (Fig. 1). Die Graduation der Rayleighschen Scheibe wurde mittels des Gleichstromes nach der Torricelli-Bernoullischen Gleichung ausgeführt. Die Drucksonde bestand aus einem Messingrohr von 10 mm Durchmesser und 60 cm Länge; ein Rohrende wurde mit einem Wassermanometer[2]) verbunden, das andere Ende trug das eigentliche Ventil, d. i. Kreisplättchen mit Loch, welches mit einer Klappe aus Fliegenflügel überzogen war. Der Flügel ist an seinem Körperende mit Zaponlack aufgeklebt, so daß die Flügelhaut nahe der Flügelspitze das exzentrisch gelegene Loch (1,5 mm im Durchmesser) mit geringem Druck verschließt. Die benutzte Drucksonde konnte in jede beliebige Lage des inneren und äußeren Pfeifenraumes gebracht werden. Das Wassermanometer war entweder vertikal, oder zur horizontalen Ebene geneigt gestellt.

Eine von den benutzten Lippenpfeifen — aus Holz — hatte z. B. folgende Dimensionen: $l = 45{,}6$ cm die Länge des inneren Pfeifenraumes, $q = 4{,}7$ cm $\times$ 4,7 cm der Querschnitt des inneren Raumes; die zugehörigen Holzplatten hatten folgende Dimensionen: 48 cm $\times$ 4,6 cm $\times$ 1,7 cm.

Fig. 2.

In der Fig. 2 ist die Wirbelbildung im inneren Pfeifenraume durch die eingelegte Platte in den Lagen *a*, *b*, *c* gestört: die Strömung ist auf der unteren Lippenseite laminar, nur in der Lage *d* entsteht wieder der Ton mit der eingetretenen Turbulenz.

Wenn die Platten im inneren Pfeifenraume die Lage *abc* oder die Lage *abd* einnehmen, dann entstehen die Wirbel im inneren Pfeifenraume und somit auch der Ton (Fig. 3).

Wenn die Holzplatte über der Pfeifenlippe in der in Fig. 4 angegebenen Form geneigt wird, entsteht in einigen Grenzen die laminare Strömung (z. B. in unserem Falle solange der Winkel *abc* kleiner als 18° ist), in den anderen Grenzen ($\sphericalangle abc > 18°$) die turbulente; nur in diesem Falle ist die Tonerregung möglich.

Die Wirbel im inneren und äußeren Raume der Pfeife sind gegeneinander in der Phase verschoben, wie aus den Photographien von Carrière[1]) ersichtlich ist. Wenn diese Phasenverschiebung ausgeschlossen ist, entsteht kein Ton, z. B. in der in Fig. 5 abgebildeten Pfeifenform, die zur Spaltebene vollkommen

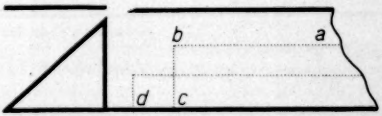

Fig. 3.

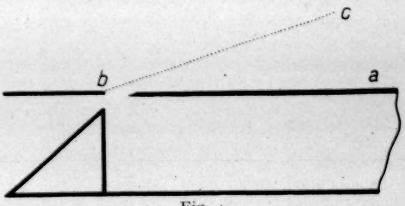

Fig. 4.

Fig. 5.

1) Physik. Zeitschr. **32**, 56, 1931.

2) Um die störende Wirkung der Luftsäule der Manometerröhre auszuschließen, verwendet man nach Dvořáks Vorgang enge Manometerröhren, die mit einem Baumwollepfropf versehen sind (Ann. d. Phys. **22**, 606, 1907).

1) Geiger-Scheel, Handbuch der Physik VIII, S. 277, Berlin 1927.

symmetrisch ist. Die Tonbildung ist in diesem Falle gestört, obzwar die periodische Druckverteilung in beiden Pfeifenräumen auch in diesem Falle mittels der Drucksonde nachweisbar ist.

Die Phasenverschiebung der beiden Wellenzüge kann man auch mittels einer offenen Lippenpfeife beweisen, mit welcher ein offenes Rohr von derselben Länge in der Art verbunden ist, daß die beiden Röhren über den Lippen zueinander senkrecht stehen. In beiden Röhren findet periodische Druckverteilung statt. Mittels zweier Drucksonden, die gleich weit in die Röhren eingeschoben und mittels einer T-Röhre mit einer Manometerlibelle verbunden sind, überzeugt man sich, daß der entstehende Interferenzton schwächer ist als die eine oder andere Komponente. Dieser Versuch kann auch in der Art abgeändert werden, daß man beide Röhren über ihren Mittelpunkten mit zwei Königschen Kapseln versieht und dieselben mittels einer T-Röhre mit einer Drucksonde verbindet. Alle beschriebenen Versuche können in Projektion gezeigt werden.

Zusammenfassung.

Die Wirbeltheorie der Tonerregung in Lippenpfeifen wird durch einige Versuchsanordnungen erläutert. Es wird experimentell nachgewiesen, daß die Tonbildung in Lippenpfeifen aufhört, wenn die Wirbel im inneren oder äußeren Pfeifenraume gestört werden und die turbulente Strömung dort in laminare übergeht, oder wenn die gegenseitige Phasendifferenz der Wirbel im inneren und äußeren Pfeifenraume gestört wird.

Brünn, Physikalisches Institut der Masaryk-Universität.

(Eingegangen 13. Mai 1933.)

Summen der Telegraphendrähte und seismische Bodenunruhe.

Von H. Landsberg und A. Krebs.

Im Anschluß an Untersuchungen über die Schwingungen von Hochspannungsfreileitungen ist das Summen der Telegraphendrähte in letzter Zeit erneut Gegenstand des Interesses gewesen[1]).

Auch diese neuen Arbeiten bestätigen weitgehend die schon früher vertretene Ansicht[2]), daß die Ursache der Schwingungen in den Windströmungen und den damit verbundenen Kármán-Wirbeln zu suchen ist und daß andere Erklärungsversuche — wie Temperatureinwirkungen, Witterungseinflüsse oder seismische Bodenunruhe[1]) — höchstens als sekundäre Ursachen in Betracht kommen können.

Daß Bodenunruhe als Ursache für das Summen in Betracht kommen könnte, wurde wohl zuerst von Laska[2]) 1902 behauptet, diese Behauptung wurde dann von Field[3]) 1911 wieder aufgegriffen; 1913 jedoch von Meissner[4]) als unwahrscheinlich hingestellt und im gleichen Jahre von F. Linke[5]) nach Beobachtungen am Samoa-Observatorium abgelehnt.

Durch eine kurze Energiebetrachtung, die u. W. bisher noch nicht angestellt wurde, haben wir versucht, für diese Annahmen rechnerische Unterlagen zu schaffen.

Für die Energie einer schwingenden Saite gilt die Beziehung[6])

$$W = E_k + E_p = \frac{q \cdot s \cdot l}{4} \sum_{h=1}^{h=\infty} w_h^2 \cdot A_h^2$$

$$= \frac{q \cdot s \cdot l}{4} \cdot 4\pi^2 N^2 \cdot A_{(h=1)}^2,$$

wobei bedeuten: W = Gesamtenergie, q = Querschnitt, s = spezifisches Gewicht, l = Länge der Saite, $w = 2\pi N$, N = Schwingungszahl/sec, A = Amplitude, h = Ordnungszahl der Schwingung.

Obwohl die Schwingungszahl eines Telegraphendrahtes im allgemeinen eine relativ hohe Oberschwingung der „Grundschwingung" sein wird, wird hier die Energiebetrachtung der Einfachheit halber für die Grundschwingung durchgeführt. Für einen Draht von 50 m Länge und 0,1 m Durchhang läßt sich die „Grundfrequenz" nach den von Vaulot angegebenen Formeln[7]) leicht errechnen, und die Gesamtenergie des schwingenden Drahtes wird beim spezifischen Gewicht 8,5, dem Durchmesser 2 mm unter der Annahme einer Maximalamplitude von 0,5 mm[8])

$$W = \text{etwa } 100 \text{ Erg.}$$

Für die Bodenunruhe berechnet sich die Energie nach den bei B. Gutenberg[9]) angegebenen Formeln:

$$E = \frac{4A^2}{T^2} \cdot 10^{-7} \text{ Erg.},$$

wobei A die Amplitude und T die Periode der

1) H. Maass, Wiss. Veröff. d. Siemenskonzerns X, **1**, 153, 1931; J. Grunow, Physik. Zeitschr. **33**, 585, 1932; M. Vaulot, Verh. d. 3. Intern. Kongr. f. techn. Mechanik, Stockholm, III, 255, 1931.

2) Vgl. z. B. W. Schmidt, Met. Zeitschr. **34**, 84, 1917, und **35**, 206, 1918.

1) Winkelmann, Handb. d. Phys. **2**, 318, 1909; A. Kalähne, Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel), Bd. 8, Kap. 5, Ziffer 113.

2) W. Laska, Met. Zeitschr. **19**, 525, 1902.

3) A. Field, Das Wetter 1911, S. 284.

4) O. Meissner, Das Wetter 1913, S. 38.

5) F. Linke, Das Wetter 1913, S. 116.

6) A. Kalähne, l. c., Bd. 8, Kap. 5, Ziffer 16; Riemann-Weber, Differentialgl. d. Phys. II, 695.

7) M. Vaulot, l. c. und Physik. Ber. 1932, S. 866.

8) Vgl. H. Maass, l. c.

9) B. Gutenberg, Handb. d. Geophys. **4**, 266; vgl. die während der Drucklegung erschienenen Arbeiten: J. Grunow, Zeitschr. f. angew. Meteorol. **50**, 117, 1933; H. Maass, Physik. Zeitschr. **34**, 389, 1933.

Bodenunruhewelle bedeuten. Unter der Voraussetzung, daß der Mast 8 m lang ist, 20 cm Durchmesser hat und aus Tannenholz mit dem spezifischen Gewicht 0,5 besteht, berechnet sich für eine Amplitude von 10 μ und eine Periode von 6 Sekunden die auf den Mast übertragene Energie zu

$E =$ etwa 1,5 Erg.

Da nach obiger Betrachtung zur Erregung der Drahtschwingung annähernd 100 Erg. erforderlich sind, zeigt sich, daß die aus der Bodenunruhe zur Verfügung stehende Energie um rund zwei Zehnerpotenzen kleiner ist, also den in Frage stehenden Effekt nicht auslösen kann. Dies gilt um so mehr, als die Anregungsenergie für eine Oberschwingung der Saite bedeutend größer ist als für die „Grundfrequenz" und außerdem die Amplituden der Bodenunruhe nur selten im Binnenland den für die Rechnung angenommenen Wert erreichen.

Frankfurt a. M., Universitätsinstitut für Meteorologie und Geophysik.

(Eingegangen 3. Mai 1933.)

Das Widerstandsgesetz kleiner Kugeln in reibenden Medien.

Von Theodor Sexl.

(Bemerkungen zu dem gleichnamigen Referat von E. Wasser.)

In einem sehr interessanten und verdienstvollen Referat hat kürzlich in dieser Zeitschrift E. Wasser[1]) das im Titel genannte Thema behandelt. Da nun aber der gastheoretische Teil dieses Referates einerseits einige Mißverständnisse enthält, andererseits dadurch lückenhaft erscheint, daß die prinzipiell wichtigen Arbeiten Knudsens zu dieser Frage gar nicht behandelt werden, möge es gestattet sein, hier etwas näher auf diese Punkte einzugehen, um zu vermeiden, daß sich Unklarheiten in der Literatur festsetzen, was ja bei einem an sich so ausführlichen Referat um so leichter der Fall sein kann.

Wasser schildert zunächst S. 263 die Einführung des Gleitungskoffizieneten durch Helmholtz und Piotrowski und gibt dann an, daß Basset[2]) das Stokessche Gesetz durch Berücksichtigung der Gleitung an der Oberfläche der sich im reibenden Medium bewegenden Kugel auf rein hydrodynamischem Wege ergänzt hat. Das so vervollständigte Widerstandsgesetz erhält die Form:

$$W = 6\pi\mu a \frac{1 + 2\gamma/a}{1 + 3\gamma/a}, \qquad (19)$$

wobei $\mu =$ Koeffizient der inneren Reibung des Gases, $a =$ Radius der Kugel, $\gamma =$ Gleitungskoeffizient $= \mu/\beta$, $\beta =$ Koeffizient der äußeren Reibung des Gases.

Weiter bemerkt Wasser ganz richtig, daß man bei der gastheoretischen Behandlung des Problems drei Fälle zu unterscheiden hat, nämlich $a \lessgtr l$, wobei $l =$ mittlere freie Weglänge des Gases. Ist 1. $a \ll l$, d. h. der Radius a der Kugel sehr klein gegenüber der mittleren freien Weglänge des Gases, so stört die Kugel die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung im Gase nicht, es treten keine Druck- und Zugspannungen im Gase auf. Für diesen Fall haben nun viele Autoren, darunter auch Cunningham[1]), Beweglichkeitsgesetze aufgestellt, und speziell Cunningham findet für den Fall elastischer Reflexion der Gasmoleküle an der Oberfläche der Kugel in Einklang mit allen anderen Autoren den Ausdruck:

$$K = \frac{6\pi\mu a^2}{(A + D) l} \cdot v, \qquad (21)$$

wobei $A + D = 9\varkappa/2 = 1{,}575$ und $\varkappa$ der Proportionalitätskoeffizient im Reibungskoeffizienten nach der Boltzmannschen Definition: $\mu = \varkappa \varrho \bar{c} l$ ($\varkappa = 0{,}3502$) ist.

Die vollständigste Durchrechnung dieses Falles ($a \ll l$) rührt von P. S. Epstein[2]) her, der die Konstante $A + D$ unter sehr verschiedenen Annahmen über die Reflexion der Gasmoleküle an der Kugeloberfläche berechnete. Doch sei darauf hingewiesen, was sowohl Epstein als auch Wasser übersahen, daß die beiden nach der elastischen bzw. diffusen Reflexion wichtigsten Fälle, nämlich diffuse Reflexion mit Erhaltung der Geschwindigkeit und diffuse Reflexion mit Akkommodation (Fälle b und c_2 in der Bezeichnung bei Wasser) erstmalig in der sehr wichtigen, allerdings schwer verständlichen Knudsenschen Arbeit[3]) über „den molekularen Gaswiderstand gegen eine sich bewegende Platte" zugrunde gelegt wurden. Die von Knudsen gefundenen Resultate sind in völliger Übereinstimmung mit den Epsteinschen. Natürlich kann hier nicht etwa die Knudsensche Arbeit referiert werden.

Ist 2. $a \gg l$, d. h. der Radius der Kugel sehr groß gegenüber der mittleren freien Weglänge des Gases, so ruft die Kugel Druck- und Zugspannungen im Gase hervor. Das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz der Gasmoleküle ist nicht mehr das einfache Maxwellsche, sondern muß in bezug auf die im Gase herrschenden Druck- und Zugspannungen korrigiert werden.

1) E. Wasser, Physik. Zeitschr. **34**, 257, 1933.
2) A. B. Basset, Phil. Trans. **179**, 43, 1877; Hydrodynamics, Vol. II, S. 271.

1) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 357, 1910.
2) P. S. Epstein, Phys. Rev. **23**, 710, 1924.
3) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **46**, 641, 1915; siehe auch ebenda **48**, 1113, 1915.

Wasser schreibt nun: „Für diesen Fall lautet die gastheoretisch abgeleitete Widerstandsformel von Stokes-Cunningham:

$$K = \frac{6\pi\mu a}{1 + A\frac{l}{a}} \cdot v. \qquad (22)$$

Für den Faktor A ergibt sich der Wert $A = \frac{1{,}575}{2-f}$, worin f das Verhältnis der elastischen Zusammenstöße der Moleküle mit der Kugel zur Gesamtstoßzahl ist."

Dies ist nun in mehrfacher Hinsicht unrichtig. Weniger wichtig und auch von Wasser richtig korrigiert erscheint dabei, daß 1. Cunningham gar nicht den Wert 1,575, sondern 1,63 angibt, weil er nämlich eine Substitution unrichtig durchgeführt hat. Wichtiger ist es schon, daß 2. für die beiden angegebenen Reflexionsarten elastischer Zusammenstöße und vollständig diffuser Reflexion bei richtiger Rechnung, wie bereits Zerner[1]) 1919 und dann Epstein 1924 zeigten, gar kein verschiedenes A resultiert, vielmehr für beide Fälle einheitlich $A = 1{,}575$ ist. Doch sei darauf hingewiesen, daß die von Cunningham betrachtete diffuse Reflexion nicht mit der sonst in der Gastheorie als diffuse Reflexion bezeichneten identisch ist, was besonders bei Epstein klar dargelegt ist. Außerdem sei ausdrücklich betont, daß die Konstante $A = \frac{1{,}575}{2-f}$ unter der Voraussetzung $a \ll l$ abgeleitet wurde, so daß die Übernahme eines solchen Koeffizienten für den Fall $a \gg l$ durchaus sinnlos ist. Wasser übersieht nämlich, daß der Cunninghamschen Ableitung gemäß das A in Formel (22) mit dem $A + D$ in Formel (21) identisch sein müßte, also in der Wasserschen Bezeichnung Formel (22) geschrieben werden müßte: $K = \frac{6\pi\mu a}{1 + (A+D)\frac{l}{a}} v$[2]). Von grundlegender Wichtigkeit ist aber 3., daß die Cunninghamsche Schlußweise bei der Ableitung von (22) vollkommen unrichtig ist, weil sie den gemachten Voraussetzungen widerspricht, so daß die Formel (22) total unhaltbar ist. Darauf hat der Verfasser[3]) bereits 1926 hingewiesen. Der Wichtigkeit des Gegenstandes wegen möge die damalige Argumentation[4]) wiederholt werden:

„Cunningham setzt voraus $a \ll l$, behandelt also den ersten Fall und berechnet zunächst den Impuls, den die Kugel erfährt. Für den Fall elastischer Zusammenstöße zwischen Gasmolekülen und Kugel erhält er den bereits von Langevin angegebenen Ausdruck

$$I = \frac{4\pi}{3} N m \bar{c} a^2 v = \frac{6\pi\mu a^2}{(A+D)l} v,$$

worin $A + D = 9\varkappa/2 = 1{,}575$ bedeutet. Weiter schließt er folgendermaßen (a. a. O. S. 360):

"We may obtain now a modification of the law, taking into account the machinery by which the transfer of momentum from particle to fluid takes place. This is not considered in the ordinary hydrodynamical investigation. Instead, a kinematic assumption is made, namely, that the mass velocity in the neighbourhood of the particle is V. Let us assume, in place of this, that the mass velocity is kV. Then the rate of dissipation of momentum on the hydrodynamical theory is $6\pi\mu akV$, a being used now for the effective radius of the particle, inasmuch as it assumed to be large compared with the molecule. In the steady motion this diffusion of momentum must just balance the momentum communicated by the particle to the gas. Taking M large compared with m, this is, from the above formula

$$\frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi m}{h}}\, a^2 n(V - kV).$$

Hence $6\pi\mu akV = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi m}{h}}\, a^2 n(V - kV)$."

Diese Gleichung ergibt den Wert für k und man erhält so die bekannte Formel $I = \frac{6\pi\mu a}{1 + (A+D)\frac{l}{a}} v$, wobei $A + D$ den oben angegebenen Wert hat.

Ersichtlicherweise ist aber diese Schlußweise hinfällig, denn sie widerspricht den gemachten Voraussetzungen. Denn bei einer Kugel, die voraussetzungsgemäß so klein sein soll, daß sie keine Zug- und Druckspannungen im Gase hervorruft, kann weder von einer von der Kugel mitgeführten Gasschicht gesprochen werden, noch dürfen auf diese Gasschicht hydrodynamische Formeln angewandt werden, wobei noch überdies der Radius der mitbewegten Gasschicht gleich dem der Kugel gesetzt werden muß." Soweit die damalige Argumentation.

Daraus geht klar hervor, daß es streng genommen gar kein Stokes-Cunninghamsches Widerstandsgesetz gibt. Daß trotzdem eine Formel vom Bau der Formel (22) unter dem Namen „Stokes-Cunninghamsches Gesetz", also eines Gesetzes, das nicht nur durch

1) F. Zerner, Physik. Zeitschr. **20**, 546, 1919.

2) Die physikalischen Bedeutungen von A und $A + D$ sind natürlich total verschieden; A ist der Proportionalitätsfaktor im Gleitungskoeffizienten $\gamma = Al$, $A + D$ der Proportionalitätsfaktor im molekularen Widerstand.

3) Th. Sexl, Ann. d. Phys. **81**, 855, 1926.

4) Th. Sexl, l. c. S. 858/859.

Rechenfehler entstellt, sondern dessen Ableitung überdies auf primitiven physikalischen Trugschlüssen basiert, in der ausgedehnten Literatur zur Subelektronenfrage von den Experimentatoren verwendet werden konnte, ohne zu gänzlich fehlerhaften Resultaten zu führen, beruht auf folgendem glücklichen Zufall.

Entwickelt man nämlich in der Stokes-Bassetschen Formel (19) den Korrektionsterm $\frac{1+2\gamma/a}{1+3\gamma/a}$ unter der Voraussetzung $\gamma/a \ll 1$, so resultiert bei Beschränkung auf die erste Potenz von γ/a der Ausdruck $1-\gamma/a \sim \frac{1}{1+\gamma/a}$, und dieser letztere Ausdruck ist unter Berücksichtigung des gastheoretischen Wertes von $\gamma = Al$ gerade zufällig mit dem Cunninghamschen Korrektionsfaktor formal identisch! Und dies ist der einzig legitime Grund für die Verwendung einer „Stokes-Cunninghamschen" Formel, die natürlich in Wahrheit eine Stokes-Bassetsche ist. Damit will der Verfasser aber beileibe nicht vorschlagen, etwa statt Stokes-Cunninghamsche Formel künftighin den Namen Stokes-Bassetsche Formel zu verwenden, da dies nur eine heillose Verwirrung anstiften könnte.

In anderer Form kann man den ganzen Sachverhalt auch so ausdrücken. Das, was die Gastheorie einzig und allein leisten kann, ist nicht die Herleitung einer neuen Formel für den Fall $a \gg l$ an Stelle der Stokes-Bassetschen Formel, sondern vielmehr bloß 1. die gastheoretische Begründung der bei der Ableitung der Stokes-Bassetschen Formel zugrunde gelegten Randbedingungen (Gleitungsansatz!) und damit zugleich 2. die gastheoretische Fundierung des in der Stokes-Bassetschen Formel auftretenden Gleitungskoeffizienten, d. h. eine Zurückführung der phänomenologischen Konstanten γ auf molekulartheoretische Größen, nämlich $\bar{c}$ und l, und 3. die Angabe der Grenzen, innerhalb welcher überhaupt eine hydrodynamische Formel angewendet werden kann.

Die Durchführung dieses gastheoretischen Programms gelang in den Arbeiten von Epstein[1]) und vom Verfasser[2]). Den ersten Gesichtspunkt, welche Randbedingungen vom gastheoretischen Standpunkt aus anzusetzen sind, beantwortet Epstein auf Grund der Maxwellschen, der Verfasser auf Grund der Bauleschen Vorstellungen über die Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen und festen Wänden. Beide Methoden sind natürlich im wesentlichen identisch und führen zum gleichen Resultat, nämlich zur gastheoretischen Begründung des phänomenologischen Gleitungsansatzes der Hydrodynamik: $u = 0$, $p_{xy} = \beta v$, $p_{xz} = \beta w$, wobei das Koordinatensystem so orientiert ist, daß die positive Flächennormale mit der positiven x-Achse zusammenfällt. Damit ist das Stokes-Bassetsche Gesetz vom gastheoretischen Standpunkt aus fundiert und gleichzeitig auch der zweite Gesichtspunkt erledigt, nämlich die Zurückführung des phänomenologischen Gleitungskoeffizienten auf molekulartheoretische Konstanten geleistet, da sich gleichzeitig ergibt

$$\gamma = \mu/\beta = 0{,}7004\left(\frac{2}{f} - 1\right) l \quad \text{(nach Maxwell)},$$

$$\gamma = \mu/\beta = 0{,}7004\,\frac{1+\alpha' \nu}{1-\alpha' \nu}\, l \quad \text{(nach Baule)}.$$

Die Baulesche Methode besitzt dabei ersichtlicherweise den Vorteil, auch die Zurückführung des phänomenologischen Koeffizienten f (= Bruchteil der diffus reflektierten Moleküle) $= 1 - \alpha' \nu$ auf molekulartheoretische Konstanten α', ν durch Annahme eines Gitters für den festen Körper zu leisten. In bezug auf den dritten Gesichtspunkt ergibt sich, daß die Stokes-Bassetsche Formel nur so lange legitim ist, als $l/a \ll 1$, d. h. Glieder von der Größenordnung $(l/a)^2$ gestrichen werden können, worin eben die formale Identität der Stokes-Bassetschen und „Stokes-Cunninghamschen" Formel begründet liegt.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

(Eingegangen 3. Mai 1933.)

1) P. S. Epstein, Phys. Rev. **23**, 710, 1924. Die Darstellung bei Epstein ist allerdings nicht korrekt, da sie das, was bewiesen werden soll, nämlich p_{xy} usw. vernachlässigbar gegen p_{xy} usw., voraussetzt. Doch kann man, worauf bereits Ann. d. Phys. **81**, 865, 1926 hingewiesen wurde, die Rechnungen nach der Bauleschen Methode auch in der Maxwellschen Form durchführen und damit die Epsteinschen Betrachtungen einwandfrei gestalten.

2) Th. Sexl, Ann. d. Phys. **81**, 855, 1926.

Antwort auf die obenstehende Bemerkung von Theodor Sexl.

Von E. Wasser.

In der vorangehenden Bemerkung werden zwei Vorwürfe gegen den Bericht des Verfassers erhoben: erstens, daß die Arbeiten von M. Knudsen nicht besprochen wurden und zweitens, daß die Unrichtigkeit der Cunninghamschen Begründung der korrigierten Stokesschen Widerstandsformel nicht genügend betont bzw. die entsprechende Arbeit von Th. Sexl, in der die Kritik der Cunninghamschen Ableitung enthalten ist, zu wenig gewürdigt wurde.

Dadurch soll nach der Meinung von Th. Sexl das Verständnis der im Bericht behandelten Probleme beeinträchtigt sein.

Zum ersten Teil der Sexlschen Einwände ist folgendes zu sagen. In einem zusammenfassenden Bericht über ein derart umfangreiches und mehrfach umstrittenes Gebiet wie das vorliegende kann kein Anspruch auf eine vollständige Berücksichtigung sämtlicher einschlägiger Arbeiten und Gesichtspunkte erhoben werden. Diese Vollständigkeit wurde auch vom Verfasser gar nicht angestrebt. Vielmehr konnte das umfangreiche Material in dem dem Verfasser zur Verfügung gestandenen Rahmen nur von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus bewältigt werden. Darnach wurden nur diejenigen Arbeiten, insbesondere theoretischer Natur, besprochen, welche die Lösung eines Problems eingeleitet bzw. zu einem Abschluß gebracht haben, während die dazwischenliegenden Stadien der Entwicklung und Wandlung der Probleme außer acht gelassen werden mußten.

Was die Cunninghamsche Begründung des Widerstandsgesetzes betrifft, so mußte sie wohl aus historischen Gründen erwähnt werden. Daß die von Cunningham angegebene Formel nur formal und dies wohl zufällig, wie dies Th. Sexl gezeigt hat, richtig ist, sonst aber auf äußerst schwache theoretische Grundlagen sich stützt, wurde im Bericht deutlich ausgedrückt. Allerdings konnte sich der Verfasser nicht auf eine derartige ausführliche Kritik einlassen, wie sie in der Bemerkung von Sexl dargelegt ist. Dieses war um so weniger notwendig, als unter Ziffer 40 und 41 des Berichtes die sich mit diesem Gegenstand befassenden Arbeiten von F. Zerner und Th. Sexl angeführt wurden. Somit kann nach der Meinung des Verfassers von Unklarheiten oder gar Mißverständnissen in dem in Frage stehenden Bericht keine Rede sein.

Nichtsdestoweniger ist es sehr verdienstvoll, daß sich Th. Sexl die Mühe genommen hat, noch einmal, nunmehr auch in zusammenfassender Darstellung, wenn auch in etwas auffallender Form, die theoretischen Mängel der Cunninghamschen Ableitung aufzuzeigen und die grundlegenden Zusammenhänge bei der gastheoretischen Begründung des Gleitungsansatzes am Stokesschen Gesetz in derart ausführlicher Weise zu schildern.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut des Urals.

(Eingegangen 15. Juni 1933.)

BESPRECHUNGEN.

Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Herausgegeben von R. Dittler, G. Joos, E. Korschelt, G. Linck, F. Altmanns, K. Schaum; 2. Aufl. 2. Bd. VIII u. 1172 S. 6. Bd. VIII u. 1134 S. 7. Bd. VIII u. 1140 S. Jena 1932. Gustav Fischer. In Halbleder gebunden je RM 61.—.

Die neu erschienenen Bände (vgl. Phys. Zeitschr. **33**, 309, 1932) zeugen wieder von dem erfolgreichen Streben der Herausgeber und des Verlages, ein Standardwerk zu schaffen. Im Vergleich mit der 1. Auflage kann man wohl sagen, daß ein ganz neues Werk entstanden ist; nicht nur der Inhalt der einzelnen Artikel ist dem neuen Stande der Wissenschaft angepaßt worden, auch die Verteilung des Stoffes auf die verschiedenen Artikel ist wesentlich geändert worden, indem einige Stichworte gestrichen und viele neue eingefügt worden sind. Die Mitarbeiter haben es im allgemeinen wieder gut verstanden, ihr Gebiet in einer Form darzustellen, die dem Werke sein charakteristisches Gepräge und seinen besonderen Wert gibt: eine knappe, exakte und doch einem dem Fachgebiet fremden Leserkreis verständliche Zusammenfassung der wesentlichsten Naturgeschehnisse und ihrer Theorien. In der Tat bedeutet daher dieses Handwörterbuch ein ausgezeichnetes Nachschlagewerk, das in vielen Fällen sogar Zusammenfassungen über Gebiete gibt, die noch nicht durch Monographien erschlossen sind. H. Sack.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule München Dr.-Ing. Wilhelm Bader für elektrische Meßtechnik und Fernmeldetechnik, an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr.-Ing. Ludwig Schmitt für Agrikulturchemie.

Ernannt: Der nichtbeamtete a. o. Professor für Physik an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Max Seddig zum ord. Professor an derselben Hochschule, der Privatdozent für Mathematik an der Universität Berlin Dr. Georg Feigl zum a. o. Professor ebenda.

Gesuche.

PHYSIKER, Dr. rer. nat.,

langjähriger Assistent an Universität und Technischer Hochschule, mit großen Erfahrungen in Hochvakuum- und Wärmetechnik, sucht sich in Industrie-, Lehr- oder Forschungsinstitut zu verändern.

Angebote unter S. H. 46 an den Verlag dieser Zeitschrift erbeten.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.